

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

J. Phys. Chem.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXV



~~Mr. Isard.~~
~~Mr. Jordan.~~
~~Dr. Cable.~~
~~Mr. Sykes.~~
~~Mr. Parker.~~
P of. Bray.
~~Mr. Bates.~~
Library.

ВЫПУСК 8

АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1961

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,
К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

ПОГЛОЩЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ АЛЮМИНИЕВЫМИ КАТОДАМИ
В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

А. А. Родина

Известно, что алюминий в твердом состоянии способен поглощать из газовой фазы лишь очень малые количества водорода.

Так, например, указывается, что при давлении водорода 37 мм рт. ст. 100 г алюминия растворяет всего 0,0036 см³ водорода [1]. В то же время имеются данные, согласно которым при бомбардировке алюминия ионами дейтерия с энергией 100—200 Кэв можно получить весьма значительную величину отношения D : Al, во всяком случае, в тонком поверхностном слое металла [2, 3]. Ясно, что причина этого состоит не в особенностях поведения дейтерия по сравнению с водородом, а в специфике способа введения атомов газа в металл.

Цель данной работы состояла в изучении особенностей поглощения алюминием дейтонов меньшей энергии (500—5000 эв) в условиях газового разряда при низком давлении. Применение дейтерия позволяет избежать ошибок, которые возможны при работе с водородом в связи с тем, что последний всегда содержится в металлах и в остаточных газах вакуумных установок.

Экспериментальная часть

Методика и аппаратура. Использовался затрудненный электрический разряд с холодными катодами в сильном магнитном поле [4, 5]. Этот вид разряда выбран в связи с тем, что он позволяет получить значительную плотность ионного тока (сотни $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) при низком давлении газа (10^{-1} — 10^{-4} мм рт. ст.) и изменять в широких пределах энергию ионов, бомбардирующих катоды, доводя ее до нескольких Кэв. Две пластинки из исследуемого алюминия размером $25 \times 20 \times 0,5$ мм устанавливаются в качестве катодов разряда; между ними располагается полый кольцевой анод из молибденовой проволоки. Магнитное поле (500—2000 э) направлено перпендикулярно плоскостям электродов.

Количество поглощенного дейтерия определяется путем количественного масс-спектрометрического анализа газа, выделяющегося из катодов при их последующем нагреве в вакууме в отдельной установке. Методика анализа и расчета, а также применяемые установки описаны ранее [6]. По этой методике можно обнаружить $1 \cdot 10^{-8}$ г дейтерия с точностью определения $\pm 5\%$ при содержании дейтерия от 1 мкг и выше.

Полученные результаты. Установлено, что алюминий может поглощать заметные количества дейтерия из газового разряда. Нагревание алюминиевых катодов в вакууме при температуре ниже точки плавления металла не приводит к выделению всего поглощенного им газа. Часть дейтерия может быть выделена лишь после плавления алюминия. Данные по выделению поглощенного дейтерия приведены в табл. 1. Во всех опытах, описываемых в дальнейшем, выделение газа производилось при 720—900°, т. е. выше точки плавления металла.

Поскольку алюминий не образует с водородом прочных химических соединений [7], можно предположить, что до плавления выделяется преимущественно газ, сосредоточенный по границам зерен кристаллов или на дефектах решетки [8, 9], а после плавления — газ, внедренный в саму кристаллическую решетку.

Наблюдаемое поглощение дейтерия следует приписать внедрению в металл быстрых ионов, а не «термическому» поглощению нейтрального газа.

В контрольном опыте, в котором пластинка алюминия нагревалась без воздействия на нее разряда в течение 10 час. в атмосфере дейтерия при давлении его 0,2 мм рт. ст. и 160°, что соответствует максимальному давлению газа и максимальной температуре катодов во время обработки разрядом, ею было поглощено всего 0,06 мкг дейтерия. Это поглощение можно приписать адсорбции газа на поверхности металла (масса мономолеку-

Таблица 1
Выделение дейтерия из алюминиевых катодов за 1 час

Режим разряда		Время обработки разрядом, часы	t, °C	Выделено дейтерия из одного катода, мкг	
V, в	I, ма			за данное время прогрева	всего
500	5	33	550	0,33	1,45
			560	0,03	
			560	0	
			697	1,09	
			700	0	
4000	1	3	565	0,66	1,20
			565	0,04	
			685	0,48	
			970	0,02	

лярного слоя дейтерия на пластинке ~0,1 мкг). Кроме того, если растворение нейтрального газа в алюминии играло существенную роль, то поглощение должно быть значительно больше в низковольтном режиме разряда, при котором давление дейтерия было 10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст.

Таблица 2
Накопление дейтерия в алюминиевых катодах в ходе обработки разрядом (низковольтный режим)

Режим разряда		Время обработки разрядом, часы	Выделено дейтерия из одного катода, мкг	Режим разряда		Время обработки разрядом, часы	Выделено дейтерия из одного катода, мкг
V, в	I, ма			V, в	I, ма		
500	5	6	0,05	500	5	9	1,09
500	5	6	0,04	500	5	33	1,45

В действительности же, как это видно из дальнейшего, поглощение идет не менее интенсивно при высоковольтном режиме разряда, при котором давление газа составляло всего 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.

Характерной особенностью алюминия является то, что заметное поглощение им дейтерия начинается лишь через некоторое время после начала обработки разрядом. Время «задержки» начала поглощения снижается при увеличении напряжения на разряде. Данные о ходе поглощения в низковольтном режиме ($V = 500$ в) приведены в табл. 2, в высоковольтном режиме ($V = 4000$ в) — на рисунке. В случае высоковольтного режима получаем отчетливо выраженное насыщение. Время «задержки» снижается, если производить искусственный внешний подогрев катодов. При этом также несколько возрастает количество внедряющегося в металл газа. К тем же результатам приводит увеличение силы тока разряда (табл. 3).

Начало заметного поглощения дейтерия совпадает с моментом завершения разрушения ионной бомбардировкой пассивирующей окисной пленки на поверхности алюминия. Это разрушение необратимо. Катоды, поглотившие заметное количество дейтерия, при последующей экспозиции во влажном воздухе покрываются толстым рыхлым слоем окиси алюминия,

Таблица 3

Поглощение дейтерия алюминиевыми катодами при их искусственном подогреве и при увеличенной силе тока разряда

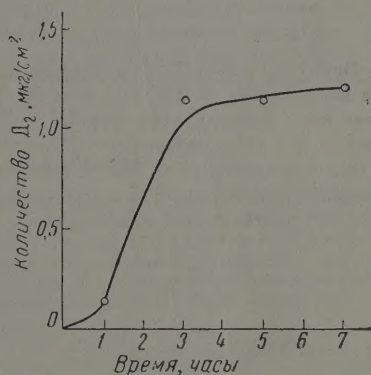
Режим разряда			Температура катодов, °C	Выделено дейтерия из одного катода, мкг	Режим разряда			Температура катодов, °C	Выделено дейтерия из одного катода, мкг
V, в	V, ма	время, часы			V, в	I, ма	время, часы		
500	5	11	290	1,14	500	1	14	280	3,81
500	5	10	240	1,82	500	20	6	160*	0,71
500	5	10	270	1,36	500	20	20	160*	2,31

* Без дополнительного подогрева катодов.

толщина которого непрерывно увеличивается. Катоды, извлеченные из разряда до начала заметного поглощения дейтерия (поглотившие его менее 0,1 мкг), таким свойством не обладают.

При образовании слоя окиси поглощенный ранее дейтерий не выделяется в окружающую среду, а остается в образовавшемся слое. Если удалить с алюминия этот слой механическим путем, то поглощенный дейтерий может быть выделен при прогреве удаленного порошка и в очищенном таким образом алюминии дейтерия более не обнаруживается.

Дейтерий, внедрившийся в алюминий, сосредотачивается в нем в поверхностном слое толщиной не более 0,1 м. После травления на такую глубину катодов, подвергавшихся обработке разрядом, дейтерий в них не обнаруживается. Отсюда следует, что концентрация дейтерия в поверхностном слое металла составляет не менее 10^4 см³ газа на 100 г металла. Это соответствует атомному соотношению D : Al не ниже 0,5. Малая глубина проникновения дейтерия в металл указывает также на малое значение коэффициента диффузии его в алюминии. Используя соотношение $D = x^2/2t$ [10], получаем, что значение D в условиях опытов не превышает 10^{-15} см²/сек.



Ход поглощения дейтерия во времени алюминиевым катодом при высоковольтном режиме разряда, $V = 4000$ в, $I = 1$ ма

Выводы

1. Путем обработки алюминиевых катодов ионами дейтерия в газовом разряде можно получить значительную концентрацию дейтерия в тонком поверхностном слое металла.
2. Раствор дейтерия в алюминии обладает большой термической стойкостью. Часть дейтерия может быть выделена в вакуум только при плавлении металла.
3. Заметное поглощение дейтерия алюминием начинается лишь после разрушения ионной бомбардировкой пассивирующей окисной пленки.
4. Искусственный подогрев алюминиевых катодов приводит к ускорению разрушения пассивирующей пленки и, кроме того, к возрастанию количества накапливаемого в металле дейтерия.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Ransley, J. Inst. Metals, 74, 599, 1948.
2. C. Magnau, J. Phys. radium, 17, 592, 1956.
3. K. Fiebigel, Z. angew. Phys., 9, 213, 1957.
4. Э. М. Рейхрудель, А. В. Черницкий, В. В. Михневич, И. А. Васильева, Ж. техн. физ., 22, 1945, 1952.
5. Г. В. Смирницкая, Э. М. Рейхрудель, Ж. техн. физ., 29, 153, 1959.
6. А. М. Родин, С. П. Воробьев, А. А. Родина, Приборы и техн. эксперим., № 4, 78, 1958.
7. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Metallurgizdat, 1952.
8. M. Smialowski, Neue Hütte, № 10, 621, 1957.
9. A. D. Le Claire, A. H. Rowe, Rev. metallurgie, 52, 94, 1955.
10. В. Зайт, Диффузия в металлах, Изд. иностр. лит., М., 1958, стр. 19.

ABSORPTION OF DEUTERIUM BY ALUMINUM CATHODES IN THE GASEOUS DISCHARGE

A. A. Rodina (Moscow)

Summary

Deuterium absorption by aluminum cathodes during hindered electrical discharge in a strong magnetic field has been investigated for discharge voltages up to 5000 V. It has been shown that considerable concentrations of deuterium can thereby be established in the thin surface layer of the metal. Absorption begins only after breakdown of the thin passivating oxide film. Film breakdown is accelerated by additional heating of the cathode, the amount of gas accumulating in the metal increasing.

ПРОНИКНОВЕНИЕ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ В ЦИРКОНИЙ В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

А. А. Родина

Известно, что при бомбардировке поверхности металлов ионами часть переносимого током вещества проникает в глубь бомбардируемого металла и постепенно накапливается в нем. Этот процесс изучался ранее как для случая проникновения ионов в приемные пластинки масс-сепараторов, так и для случая проникновения их в катоды газоразрядных и вакуумных приборов [1—10]. Бомбардировкой катодов могут быть получены, например, твердые растворы инертных газов в металлах [11], раствор водорода в золоте [10, 12] и т. д. В данной работе рассматривается поглощение ионов дейтерия циркониевыми катодами в газовом разряде. Применение дейтерия исключает ошибки, которые были бы возможны при работе с водородом в связи с наличием его в обрабатываемом металле и в остаточных газах вакуумных установок.

Экспериментальная часть

Использовался затрудненный электрический разряд с холодными катодами в сильном магнитном поле [13, 14]. В разряде этого вида можно получать значительный ионный ток (сотни $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ поверхности катода) при малом давлении газа (10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст.) и в широких пределах изменять энергию ионов, бомбардирующих катоды, — от сотен до тысяч эв. Исследуемый металл (фольга 40 μ , полученная холодной прокаткой из йодидного циркония) брался в виде диска диаметром 14 мм, который припаивался в вакууме серебром в центре молибденовой пластинки. Из общей площади катода 5 cm^2 на долю циркония приходилось 1,54 cm^2 в центральной части.

Измерение количества дейтерия, внедрившегося в цирконий, производилось путем количественного масс-спектрометрического анализа смеси газов, выделявшейся при нагреве облученного образца в вакууме при 1000° в отдельной установке. Методика измерений и расчета, а также применявшаяся аппаратура описаны ранее [15]. Глубина проникновения дейтерия и распределение его по толще металла определяются путем стравливания на различную глубину ряда катодных пластинок, обрабатывавшихся разрядом одинаковое время в одинаковом режиме, и определения количества дейтерия, остающегося в них после этого.

Полученные результаты. Во время разряда наблюдается интенсивное поглощение дейтерия. Скорость поглощения остается практически постоянной до тех пор, пока фольга не пропитается газом по всей своей толще до атомного соотношения $\text{D} : \text{Zr} \sim 1,8$ (рис. 1). Скорость поглощения заметно возрастает по мере увеличения напряжения на разряде с 3—5 $\text{мкг}/\text{час} \cdot \text{см}^2$ при напряжении 500 в до 15—20 $\text{мкг}/\text{час} \cdot \text{см}^2$ при напряжении 5000 в.

Наблюдаемое поглощение обязано внедрению ионов дейтерия в циркониевые катоды. В контрольном опыте, в котором циркониевая пластинка нагревалась в атмосфере дейтерия без воздействия на нее разряда

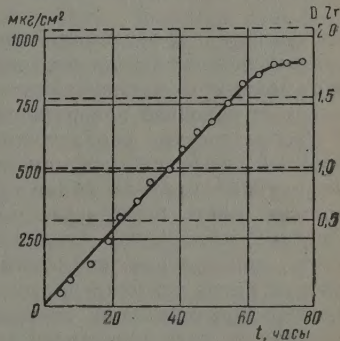


Рис. 1. Ход поглощения дейтерия во времени, $V=500$ в; $I=10$ ма; $p=0,1$ мм рт. ст.

при давлении дейтерия и температуре катодов в условиях разряда, поглощение отсутствовало.

При обработке разрядом в течение времени, недостаточного для завершения пропитывания газом всей толщины металла, внедрившийся дейтерий распределяется в цирконии в довольно резко ограниченном слое, толщина которого постепенно возрастает в ходе последующей обработки разрядом, что видно из кривых, приведенных на рис. 2. Они показывают долю дейтерия, сохраняющуюся в катодах после их травления на различную глубину, для двух режимов обработки разрядом в течение 3 и 19 час.

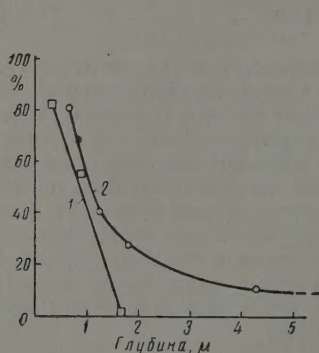


Рис. 2

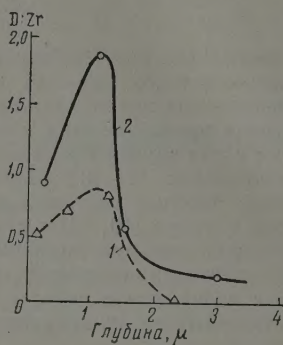


Рис. 3

Рис. 2. Доля дейтерия, сохраняющаяся в катодах после их травления на данную глубину. Режим обработки разрядом: 1 — $V = 400$ в, $I = 5$ ма, $t = 3$ час.; 2 — $V = 500$ в, $I = 5$ ма, $t = 19$ час.

Рис. 3. Распределение концентрации дейтерия по толщине частично насыщенных циркониевых катодов. Режим обработки разрядом: 1 — $V = 400$ в, $I = 5$ ма, $t = 3$ час.; 2 — $V = 500$ в, $I = 5$ ма, $t = 19$ час.

Численным дифференцированием этих кривых можно получить распределение концентрации по толщине циркониевой фольги (рис. 3). Видно, что максимум концентрации дейтерия устанавливается на расстоянии ~ 1 м от внешней поверхности циркония, обрабатываемой разрядом.

Теоретические соображения показывают [16], что при условии изотропной диффузии газа максимум концентрации должен устанавливаться на глубине пробега ионов. Дейтоны с максимальной энергией 500 эв должны иметь в цирконии пробег, значительно меньший 1 м [17—19]. Поэтому приходится предположить существование процесса, вызывающего анизотропию диффузии и частичное обратное выделение внедрившегося ранее дейтерия в газоразрядный промежуток, несмотря на то, что температура циркония во время разряда ($\sim 100^\circ$) недостаточна для выделения из него связанного дейтерия. Наличие такого обратного выделения было подтверждено экспериментально (см. ниже). Мыслимы два процесса, вызывающие это явление, — импульсный прогрев небольших участков у места проникновения в металл иона [20] или выделение газа, диффундирующего в металле, на дефектах кристаллической решетки в виде отдельных пузырьков с разрывом тех из них, которые образуются у поверхности металла [11, 21].

При последующем хранении частично насыщенного циркония при комнатной температуре дейтерий, содержащийся в нем первоначально в тонком поверхностном слое, постепенно распространяется по всей толщине металла, не выделяясь из него, однако, в окружающую среду.

Это видно из данных, приведенных в табл. 1. В этих опытах один из двух катодов разряда служил контрольным; газ из него выделялся немедленно

Таблица 1

Количество D_2 в контрольном катоде, мкг	Время хранения 2-го катода, сутки	Глубина травления 2-го катода, μ	Количество D_2 во 2-м катоде после травления, мкг	Доля D_2 во 2-м катоде после травления, %	Расчетное значение коэффициента диффузии, cm^2/sec	Атомное соотношение $D : Zr$ в стравленном слое
55,4	1	2,5	11,5	20,8	—	0,81
55,4	39	2,2	39,2	71,0	$4,8 \cdot 10^{-14}$	0,34
71,3	39	2,1	41,4	58,0	$1,8 \cdot 10^{-14}$	0,61
68,2	39	2,2	44,5	65,0	$3,1 \cdot 10^{-14}$	0,41
51,6	39	2,4	38,9	67,2	$4,4 \cdot 10^{-14}$	0,26
63,5	40	5,0	6,4	10,0	$3,8 \cdot 10^{-14}$	0,52
Среднее					$(3,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-14}$	

по прекращении обработки разрядом. Из второго катода выделение газа производилось после его хранения в вакууме при комнатной температуре в течение 10—40 суток и стравливания его поверхностного слоя на глубину нескольких микрон. Полученные данные дают возможность оценить скорость распространения дейтерия в цирконии при комнатной температуре. Расчет, проведенный с формальным применением закона Фика и с аппроксимацией начального распределения газа прямоугольным ($c = c_0$ при $0 < x < a$, $c = 0$ при $x > a$, $a = 3 \mu$), дает среднее значение коэффициента диффузии $D_{20} = 3,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Поскольку в случае дейтерий — цирконий мы имеем дело с активированной диффузией и значение D должно зависеть от концентрации, а следовательно, и от координат, применение закона Фика, вообще говоря, незаконно, и полученное значение D следует рассматривать лишь как некоторый параметр, характеризующий скорость распространения газа в данных условиях.

Опыты с поочередной обработкой циркониевых катодов разрядом в дейтерии и водороде показали наличие обратного выделения части внедрившегося газа в вакуум в процессе последующей обработки разрядом. В этих опытах сначала два циркониевых катода обрабатывались разрядом в дейтерии. Затем один из них заменялся новым. В катоде, извлеченном из установки, определялось количество внедренного дейтерия, а также водорода, всегда в небольших количествах присутствующего в цирконии. Вновь поставленный циркониевый катод и второй катод, ранее обрабатывавшийся разрядом в дейтерии, подвергались обработке разрядом в водороде при том же режиме разряда. После этого в обоих катодах определялось количество поглощенного водорода и дейтерия. Полученные результаты приведены в табл. 2. Наличие выделения газа следует из уменьшения количества дейтерия в катодах, подвергавшихся обработке разрядом в водороде, и из появления дейтерия во вновь установленном катоде. Последнее объясняется тем, что выделяющийся дей-

Таблица 2

Обратное выделение в газоразрядный промежуток внедрившегося ранее дейтерия во время обработки разрядом

Время обработки, часы		Режим разряда		Выделено из катодов					
разряд в D_2	разряд в H_2	напряжение, в	ток, ма	обработанного разрядом в D_2		вновь поставленного (разряд в H_2)		обработанного разрядом в D_2 и H_2	
				D_2	H_2	D_2	H_2	D_2	H_2
19	16	500	5	23,6	5,8	1,38	24,2	21,5	39
6	3	3000	1	140	8,5	1,42	114	114	132,7

терий может вновь ионизоваться в газоразрядном промежутке и далее внедряться с равной вероятностью как в тот катод, из которого он выделился, так и во второй (вновь установленный) катод.

Исследовался также характер распределения водорода и дейтерия в толще циркониевого катода при попеременной обработке его разрядом сначала в одном, а затем в другом из этих газов. В этих опытах такой обработке подвергались оба катода. Из одного из них внедрившиеся газы выделялись сразу после обработки разрядом, а второй перед выделением газа подвергался травлению с облущившейся стороны на определенную глубину. Полученные результаты приведены в табл. 3. В нижней части

Таблица 3

Распределение дейтерия и водорода в толще циркониевого катода при попеременной обработке разрядом в этих газах

Режим разряда			Последовательность обработки разрядом		Толщина стравленного слоя, мк	Выделено газа, мкг		% газа, оставшегося после травления	
V, в	I, ма	t, часы	D ₂	H ₂		D ₂	H ₂	D ₂	H ₂
				сначала	затем				
500	5,0	7,0	7,0	D ₂	H ₂	не травился	20,0	20,4	—
500	5,0	7,0	7,0	D ₂	H ₂	1,7	14,0	15,3	70,0
500	5,1	7,5	7,5	D ₂	H ₂	не травился	21,2	20,5	—
						1,7	14,2	14,1	67,0
500	5,0	7,0	7,0	H ₂	D ₂	не травился	20,4	16,1	—
						1,6	14,5	11,1	71,0
500	5,0	7,0	7,5	H ₂	D ₂	не травился	18,0	11,2	—
						3,8	5,0	2,7	27,7
2000—4000	1,0	7,0	5,0	D ₂	H ₂	не травился	136	128	—
						4,2	107	102	78,7
500	5,0	7,0	—	D ₂	—	не травился	19,0	—	—
						1,6	5,6	—	29,4
500	5,0	3	—	D ₂	—	не травился	10,8	—	—
						1,6	0,31	—	2,8
500	5,0	19	—	D ₂	—	не травился	61,5	—	—
						5	6,4	—	10,5
2000—4000	1,0	12	—	D ₂	—	не травился	284	—	—
						2,4	220	—	74,5

таблицы для сопоставления приведены результаты опытов, в которых обработка циркония разрядом производилась только в дейтерий и глубина его проникновения определялась таким же методом частичного стравливания. Видно, что независимо от последовательности обработки разрядом в глубинных слоях циркониевого катода обнаруживаются как водород, так и дейтерий в приблизительно одинаковом соотношении и в значительно большем количестве, чем каждый из них проникает на такую глубину за время, равное времени обработки разрядом лишь в одном из этих газов. Отсюда следует, что при внедрении происходит как диффузия вновь внедрившихся атомов в среде образовавшихся ранее гидридов, так и «выбывание» внедрившихся ранее атомов с занятых ими мест и их диффузия, причем скорость распространения водорода в частично гидрированном цирконии значительно выше, чем в чистом металле.

Выводы

Установлено, что цирконий интенсивно поглощает дейтерий в условиях газового разряда. Скорость поглощения возрастает с повышением напряжения на разряде, а при фиксированном напряжении остается постоян-

ной до получения атомного соотношения $D : Zr \sim 1,8$ по всей толще металла. Поглощение обязано специфическому действию ионов, а не поглощению дейтерия из газовой фазы.

При обработке разрядом в течение времени, не достаточного для завершения пропитывания газом всей толщи циркония, получается резкая граница между насыщенным и ненасыщенным слоями, причем максимум концентрации дейтерия устанавливается на расстоянии 1μ от внешней поверхности циркония. При длительном хранении частично насыщенного циркония при комнатной температуре внедрившийся дейтерий, не выделяясь в окружающую среду, постепенно распространяется по всей толще циркония со скоростью, соответствующей коэффициенту диффузии $3,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек.}$

При попеременной обработке циркониевых катодов разрядом в дейтерии и водороде часть поглощенного ранее изотопа водорода «выбивается» из циркония в газоразрядный промежуток, но большая часть его прочно удерживается цирконием. При этом оба изотопа обнаруживаются на такой глубине, на которую ни один из них не проникает в таких количествах за время, равное времени обработки ионами одного изотопа. Это показывает, что скорость диффузии водорода в частично гидрированном цирконии выше, чем в чистом металле.

Поступила
5.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Brostrom, T. Huns, J. Koch, Nature, **160**, 498, 1947.
2. J. Koch, Nature, **161**, 566, 1948.
3. S. Thulin, Arkiv fys., **9**, 107, 1954.
4. Г. А. Ковальский, А. М. Родин, Приборы и техн. эксперим., № 6, 84, 1960.
5. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, Изд. иностр. лит., М., 1950.
6. В. Гейнце, Введение в вакуумную технику, Госэнергоиздат, М.—Л., 1960.
7. D. Alpert, J. Appl. Phys., **24**, 860, 1953.
8. R. J. Nerb, R. H. Davis, A. S. Divatia, Phys. Rev., **89**, 897, 1953.
9. Э. М. Рейхрудель, Н. В. Смирницкая, А. И. Борисенко, Радиотехника и электроника, **1**, 253, 1956.
10. K. Fiebigler, Z. angew. Phys., **9**, 273, 1957.
11. A. D. le Claire, A. H. Rowe, Rev. metallurgie, **52**, 94, 1955.
12. А. М. Родин. Тр. комиссии по аналитической химии АН СССР, **10**, 238, 1960.
13. Э. М. Рейхрудель, А. В. Черницкий, В. В. Михневич, И. А. Васильев, Ж. техн. физ., **22**, 1945, 1952.
14. Г. В. Смирницкая, Э. М. Рейхрудель, Ж. техн. физ., **29**, 453, 1959.
15. А. М. Родин, С. П. Воробьев, А. А. Родина, Приборы и техн. эксперим., № 4, 78, 1958.
16. С. А. Кучай, А. М. Родин, Атомная энергия, **4**, 202, 1958.
17. E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev., **72**, 399, 1947.
18. S. D. Warshaw, Phys. Rev., **76**, 1759, 1949.
19. M. Gryzinski, Phys. Rev., **107**, 1471, 1957.
20. J. A. Brinkman, J. Appl. Phys., **25**, 961, 1957.
21. M. Smialowski, Neue Hütte, № 0, 648, 1957.

PENETRATION OF ZIRCONIUM BY DEUTERIUM IONS UNDER THE INFLUENCE OF THE GASEOUS DISCHARGE

A. A. Rodina (Moscow)

Summary

The penetration of deuterium in zirconium during electrical discharge in a strong magnetic field at low pressures has been investigated. It has been shown that under such conditions the atomic $D : Zr$ ratio can attain a value up to 1.8. Maximum deuterium concentration is built up at a depth of ca. 1 micron rather than at the cathode surface. In zirconium not reaching the saturation point deuterium is present in a quite sharply defined layer. It will diffuse out into the bulk of the metal at a marked rate on subsequent storage at room temperature. Treatment of the cathode by alternating discharge in deuterium and in hydrogen showed that the rate of diffusion of the latter in partially hydrogenated zirconium is considerably higher than in the pure metal.

СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА НОСИТЕЛЯХ

1. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ НИКЕЛЯ

А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев

Структура и свойства никелевых катализаторов изучались рядом авторов различными методами: рентгенографическим [1], магнетохимическим [2, 3], по электропроводности никелевых пленок [4, 5].

В настоящей статье структура никелевых катализаторов и их носителей изучалась адсорбционным методом по изотермам адсорбции — десорбции бензола при 0°.

Экспериментальная часть

В качестве носителей для никелевых катализаторов нами были использованы следующие вещества: три образца силикагелей, асбест, уголь, различные образцы окиси алюминия, кизельгур. Исходные силикагели кипятились два дня в «царской водке», промывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на NO_3^- и Cl^- (дифениламин, AgNO_3) и сушились в сушильном шкафу при 150°. Асбест получался нагреванием асбестового волокна из шнура в 20%-ном растворе NaOH . Затем волокно промывалось водой, нагревалось в «царской водке» 2—3 часа и далее отмывалось от анионов NO_3^- и Cl^- дистиллированной водой. После сушки при 150° в сушильном шкафу асбестовое волокно прокаливалось в тигельной печи до образования белоснежных (не хрупких) волокон. Уголь древесный, березовый, промывался нагреванием с разбавленным раствором соляной кислоты и далее промывался и сушился аналогично силикагелям. Окись алюминия образец 1 получалась осаждением гидроокиси алюминия из молярного раствора азотнокислого алюминия эквивалентным количеством 20%-ного раствора NaOH . Далее осадок отмывался от ионов NO_3^- , формовался, сушился 12 час. на воздухе при комнатной температуре и 8 час. в сушильном шкафу при 150°. Образец 1а готовился аналогично образцу 1. Единственная разница заключалась в методе осаждения: при получении образца 1 гидроокись алюминия осаждалась без образования алюмината, в случае образца 1а — сначала осаждалось две трети рассчитанного количества азотнокислого алюминия всей щелочью, при этом шло образование алюмината, который затем разрушался добавлением остальной трети азотнокислого алюминия. Образец 2 получался нагреванием до 80° 1 л 0,246 *M* раствора ацетата алюминия с 0,5 л 5% NH_4OH . Получившийся гель отделялся на центрифуге, сушился идентично образцу 1 и затем нагревался в каталитической трубке в токе водорода при 350° до прекращения запаха уксусной кислоты (~8 час.). Образец 3 получался аналогично образцу 1 из молярного раствора хлористого алюминия (осадок отмывался от Cl^-). Образец 4 получался аналогично образцу 1 из молярного раствора сульфата алюминия (осадок отмывался до отрицательной реакции на SO_4^{2-} по BaCl_2). Образец 5 представлял готовую окись алюминия (соответствует ТУМХП-2170-49). Этот образец и кизельгур применялись без обработки. Силикагели и окиси алюминия анализировались на содержание воды весовым методом путем нагревания в фарфоровом тигельке навески образца в сушильном шкафу при 450°. Образец 5 содержал 6,0% воды, остальные носители содержали 20—30% влаги. Катализаторы № 1—12, исключая катализатор № 6, готовились нанесением рассчитанного количества $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на носитель с последующей сушкой 12 час. на воздухе при комнатной температуре и 8 час. в сушильном шкафу при 110°. Далее катализаторы восстанавливались водородом по методике [6]. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ готовилась осаждением молярного раствора химически чистого азотнокислого никеля 20%-ным раствором NaOH с последующей отмывкой от ионов NO_3^- дистиллированной водой. Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образец 6 готовился совместным осаждением рассчитанных количеств молярных растворов азотнокислых солей никеля и алюминия эквивалентным количеством 20%-ного раствора NaOH . Осадок отмывался от ионов NO_3^- и обрабатывался идентично другим катализаторам. Катализаторы № 13—16 готовились пропиткой рассчитанных количеств растворов различных солей никеля Al_2O_3 образец 5. Катализатор № 13 готовился из формиата никеля, катализатор № 14 — из азотнокислого никеля. Катализатор № 15 готовился смешением готового химически чи-

стого карбоната никеля с порошком Al_2O_3 образец 5 в присутствии воды до консистенции кашицы. Катализатор № 16 готовился из комплексной соли $[Ni(NH_3)_6]CO_3$, получаемой из раствора азотнокислого никеля добавлением избытка насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$. Далее катализаторы № 13—16 обрабатывались идентично предыдущим. Катализаторы № 17—20, содержащие различное количество Ni, готовились аналогично катализатору № 6 по ранее описанной методике [7]. Все катализаторы № 1—16 содержали, согласно расчету при приготовлении, приблизительно 23,5 вес. % никеля. Состав катализаторов проверялся аналитически для катализаторов никеля на силикагеле образцы 7, 8 и 9 путем растворения никеля из определенной навески катализатора в кислоте, а также для образца 6 Ni/Al_2O_3 по диметилглиоксиму. Для катализатора № 7, например, получены следующие результаты: 24,23; 22,61; 22,34%, для катализатора № 6 — 24,22%.

Структура носителей и катализаторов изучалась весовым методом. Изотермы адсорбции бензола при 0° снимались по описанной ранее методике [7]. Удельная поверхность S и адсорбционные коэффициенты C определялись по БЭТ [8]. Размер площадки для бензола принят 41 \AA^2 [9]. Распределение объемов пор по радиусам и эффективный радиус пор определялись по Томсону — Кельвину [7]. Все носители перед исследованием структуры подвергались обработке водородом, идентичной восстановлению катализаторов.

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что исследуемые носители были самой различной пористости и удельной поверхности.

Вопреки ожиданиям, нанесение никеля на носитель приблизительно в половине случаев сопровождалось увеличением удельной поверхности (см. табл. 1).

Таблица 1

Адсорбент	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$		Эффективный радиус пор $r, \text{ \AA}$		C	
Al_2O_3 (образец 1), катализатор № 1	210	310	неоднороднопористый		58,5	29,2
Al_2O_3 (образец 2), катализатор № 2	475	540	20,5	18,5	11,5	8,5
Al_2O_3 (образец 3), катализатор № 3	490	290	неоднороднопористый		67,6	43,5
Al_2O_3 (образец 4), катализатор № 4	300	240	неоднороднопористый		83,0	58,2
Al_2O_3 (образец 5), катализатор № 5	140	230	27	29	33,8	15,0
Катализатор № 6	—	315	—	31	—	88,5
Силикагель (образец 1), катализатор № 7	450	400	19	12	10,5	12,0
Силикагель (образец 2), катализатор № 8	280	220	59	80	14,0	22,0
Силикагель (образец 3), катализатор № 6	220	200	57	57	15,0	24,3
Асбест, катализатор № 10	90	106	неоднороднопористый		12,3	10,8
Уголь, катализатор № 11	~730	~710	<10	<10	—	—
Кизельгур, катализатор № 13	14	40	—	—	23	29

Если уменьшение удельной поверхности не требует особого разъяснения, то ее увеличение показывает, что структура катализаторов в значительной степени формируется при приготовлении катализаторов. Таким образом, роль носителя сводится не только к распределению металла по поверхности, но и к образованию еще более развитой поверхности, чем у самого носителя. Подобное влияние носителя было описано в литературе [11].

Прочная связь никеля с поверхностью силикагелей и кизельгура происходит, согласно работам [11], за счет взаимодействия гидроксильных групп $Ni(OH)_2$ с группами $-Si-O-Si-O-Si-O-$. При этом образуются поверхностные силикаты. В случае окисей алюминия, вероятно, образуются поверхностные шпинели, как это было показано в работах А. М. Рубинштейна [12].

Как следует из табл. 1, изменение пористости не подчиняется определенным закономерностям.

Интересно было проследить изменение структуры катализатора в зависимости от способа нанесения никеля на один и тот же носитель. В табл. 2 приведены значения удельных поверхностей и эффективных ра-

Таблица 2

Катализаторы	Удельная поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$	r , Å	C
Катализатор № 13 из $\text{Ni}(\text{COOH})$	150	25,5	14,6
Катализатор № 14 из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	190	неоднороднопористый	14,6
Катализатор № 15 из NiCO_3	220	неоднороднопористый	11,5
Катализатор № 16 из $\text{Ni}[(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$	240	25,0	19,2

диусов пор для катализаторов № 13—16, полученных пропиткой образца $5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ различными исходными солями никеля с последующим разложением их и восстановлением полученной закиси никеля. Как легко видеть (см. также табл. 1, катализатор № 5), во всех случаях происходит увеличение удельной поверхности катализатора по сравнению с носителем, причем у катализаторов № 16 и 5 — почти в два раза. Это может быть связано с изменением структуры окиси алюминия в процессе приготовления катализатора. Другое возможное объяснение заключается в увеличении адсорбционного потенциала при нанесении никеля.

Некоторый свет на это предположение может пролить изучение изменения структуры при нанесении разных количеств никеля на один и тот же носитель. В табл. 3 показано изменение структуры для катализаторов

Таблица 3

Катализатор	Процентный состав		Удельная поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$	r , Å	C
	Al_2O_3	Ni			
Al_2O_3 (образец 1а)	100	0	340	37	16,5
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (катализатор № 17)	84,0	16,0	320	31	22,2
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (катализатор № 18)	63,5	36,5	305	21	29,2
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (катализатор № 19)	36,9	63,1	250	41	64,2
Ni (катализатор № 20)	0	100	10	—	99

№ 17—20 с разным содержанием никеля. Как видно, увеличение процентного содержания никеля приводит к постепенному уменьшению поверхности катализатора.

Увеличение адсорбционного потенциала при увеличении количества никеля должно приводить к увеличению теплоты адсорбции. Из изотерм адсорбции можно оценить среднюю теплоту адсорбции.

Величина адсорбционного коэффициента C согласно теории БЭТ [13] связана со средней теплотой адсорбции q и теплотой конденсации адсорбата q_i уравнением

$$C = C_0 \exp\left(\frac{q - q_i}{RT}\right), \quad (1)$$

где C_0 — энтропийный член, который, согласно [13], часто близок к 1. Если вычислить изменение энтропии из предположения, что при адсорбции выпадает одна поступательная степень свободы [14], то получим $C_0 \approx 0,84$, т. е. энтропийным членом в первом приближении можно пренебречь.

Так как q_i можно считать величиной постоянной при данной температуре, то величина C характеризует среднюю теплоту адсорбции и может быть в первом приближении принята за меру степени неоднородности поверхности.

Недавно А. В. Киселевым [15] было показано, что величина C характеризует неоднородность поверхности однороднопористых силикагелей.

Как видно из табл. 1, исследуемые носители были разной степени неоднородности. Из табл. 1—3 следует, что все носители понижают адсорбционный коэффициент C катализатора по сравнению с 100% Ni. Величина C определяется в основном количеством никеля в катализаторе *.

Рассчитав q_i для нашего случая [16], можно приблизительно оценить q по уравнению (1). Величина q меняется от ~ 6500 кал/моль при $C = 10$ до ~ 8000 кал/моль при $C = 100$. Для силикагелей и оксидов алюминия получающиеся величины теплот адсорбции можно объяснить, согласно А. В. Киселеву [17], взаимодействием протонов гидроксидов с π -электронами бензола. Для 100% никеля значение теплоты адсорбции объясняется, вероятно, хемосорбционным взаимодействием d -электронов никеля с π -электронами бензола. Подобное взаимодействие было предсказано теоретически Бремнером [18] и позднее обнаружено экспериментально в одной из наших работ [7] и Селвудом [19].

Уменьшение теплоты адсорбции при нанесении никеля на носители может быть связано с тем, что часть d -электронов никеля расходуется на связь с поверхностью носителя. Когда поверхность носителя богата гидроксилами и, следовательно, имеет большую теплоту адсорбции бензола ($C > 30$), уменьшение теплоты адсорбции (и C) достигается, вероятно, не только за счет покрытия части поверхности никелем, но и за счет взаимодействия протонов гидроксидов с d -электронами никеля на границах раздела фаз. Это влечет за собой уменьшение адсорбционного потенциала поверхности как по отношению к никелю, так и по отношению к носителю. В этом смысле увеличение поверхности катализаторов по сравнению с носителем (катализаторы 13—16) не может быть объяснено сгущением адсорбционного потенциала. Однако следует отметить, что изменения в величине q могут быть связаны с изменением только хемосорбционных свойств, так как q включает в себя как в среднюю теплоту адсорбции как физическую, так и химическую теплоты. Возможно, уменьшение теплоты адсорбции связано с уменьшением ее хемосорбционной части. Точное решение этого вопроса возможно только при изучении на данных образцах катализаторов адсорбции благородных газов, не способных к хемосорбции.

Следует отметить, что значения величин C для силикагелей и Al_2O_3 образцы 1а и 2 согласуются с литературными [20]. Как видно из табл. 1, величины C даже для адсорбентов, химически однородных, могут значительно различаться.

Отсюда вытекает, что предлагаемый рядом авторов [20, 21] упрощенный способ определения величины удельной поверхности по одной точке, основанный на постоянстве константы C в уравнении БЭТ, следует использовать с осторожностью. Так, например, используя способ, предложенный в работе [20], мы получили следующие значения удельных поверхностей: Al_2O_3 образец 2—460 m^2/g , Al_2O_3 образец 4—365 m^2/g и Al_2O_3 образец 5—150 m^2/g . Как видно из табл. 1, у образца 4 Al_2O_3 (имеющего наибольшее отклонение величины C от значений) рассматриваемых в работе [20], различия в удельных поверхностях намного превышают ошибку опыта.

* Константа C зависит от эффективного радиуса пор [15]. Однако, как следует из табл. 3 (катализаторы № 18 и 19), величина C зависит в основном от количества никеля.

Выводы

1. Адсорбционным методом исследована структура 12 различных носителей и 20 катализаторов, полученных нанесением на эти носители никеля. При этом варьировались как количество никеля, так и способы приготовления.

2. Показано, что нанесение никеля в ряде случаев приводит к закономерному уменьшению поверхности, однако для значительного числа образцов имеет место увеличение удельной поверхности по сравнению с соответствующим носителем. Это доказывает, что структура катализаторов в значительной степени формируется в процессе приготовления.

3. Постепенное увеличение содержания никеля в катализаторе приводит к уменьшению поверхности катализатора, особенно значительному у катализаторов, содержащих большое количество никеля.

4. Величина адсорбционного коэффициента БЭТ C , который может некоторым образом характеризовать степень неоднородности поверхности катализатора, зависит главным образом от количества никеля в катализаторе. Носители понижают величину C , вероятно, за счет связывания части свободных d -электронов, способных взаимодействовать с π -электронами бензола.

5. Нанесение никеля не вызывает существенного изменения пористой структуры носителя.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт органической химии
АН ССР им. Н. Д. Зелинского

Поступила
10. VI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 135, 1940.
2. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2522, 1949.
3. W. Trzebiatowski, W. Romanowski, Roczn. Chem., **31**, 1123, 1957.
4. П. Д. Данков, Ж. физ. химии, **4**, 327, 1933.
5. G. Ripäcker, N. Panzen, Z. anorg. allg. chem., **284**, 162, 1956.
6. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, Ж. физ. химии, **5**, 707, 1934; Уч. зап. МГУ, вып. 6, 281, 1936.
7. А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 83, 1955.
8. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309, 1938.
9. R. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5595, 1950.
10. W. Celler, Z. Plazek, St. Ciborowski, Przem. chem., **9**, 97, 1953; Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова, А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 8, 923, 1958.
11. S. Teichner, J. Chim. Phys., **47**, 244, 1950; G. Schuit, Chem. weekbl., **47**, 453, 1951.
12. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, Л. Д. Кресталова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 8, 929, 1958.
13. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, т. I, Изд-во иностр. лит., М., 1948, стр. 213.
14. Б. Трепнел, Хемсорбция, Изд. иностр. лит., М., 1958, стр. 262.
15. A. V. Kiselev, Bristol, Symposium: The Structure and properties of Porous materials, Butterworths scientific Publications, 1958, 135.
16. М. Х. Караетьянц, Химическая термодинамика, М.—Л., 1953, стр. 215—224.
17. А. В. Киселев, Докл. АН СССР, **106**, 1046, 1956.
18. J. G. Bremner, Disc. Faraday Soc., **8**, 79, 1950.
19. P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4637, 1957.
20. Д. П. Добычин, Т. Ф. Целинская, Ж. физ. химии, **33**, 204, 1959.
21. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **29**, 1610, 1955.

STRUCTURE AND ACTIVITY OF SUPPORTED NICKEL CATALYSTS.

I. STRUCTURAL CHANGES OF THE SUPPORT ON APPLICATION OF NICKEL

A. E. Agronomov and Yu. S. Mardashev (Moscow)

S u m m a r y

The structures of 12 different supports and of the catalysts made by their impregnation with nickel were investigated by an adsorption method. Both the amount of nickel as well as the method of preparation of the catalyst were varied. It has been shown that application of nickel is often accompanied by decrease in the specific surface area as compared with that of the support alone; but there are also numerous cases when, on the contrary, the specific surface area of the catalyst is greater than that of the support. This shows that the catalyst structure is formed to a considerable extent during the process of catalyst preparation. The surface area of the catalyst diminishes with increase in nickel content, the fall being especially appreciable with catalysts of high nickel content. The value of the BET adsorption coefficient C , which can characterize to some degree the non-homogeneity of the catalyst surface, is dependent chiefly on the nickel content of the catalyst. The supports lower the C value, probably due to binding of a part of the free d-electrons, capable of interacting with the π -electrons of benzene. Impregnation with nickel does not lead to essential change in the porous structure of the catalyst.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ГАЗОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

1. МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ В ИДЕАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ *

Л. В. Гурвич и В. А. Квливидзе

В последние годы в связи с быстрым развитием техники существенно возрос интерес к сведениям о термодинамических свойствах газов, в особенности к данным, относящимся к высоким температурам (выше 3000—5000° K). Поскольку экспериментальные методы определения термодинамических свойств газов при таких температурах в настоящее время неизвестны, все сведения в этой области основываются на вычислениях соответствующих величин при помощи статистических методов. При этом газы, вообще говоря, не могут рассматриваться как идеальные. Однако в целом ряде случаев их отклонениями от свойств идеального газа можно пренебречь. Кроме того, в случае необходимости поправки на вандерваальсовское и кулоновское взаимодействия могут быть вычислены при помощи специальных методов [1—3].

Термодинамические функции газов при высоких температурах (до 15 000—20 000° K), опубликованные за последнее время в литературе [4—12], как правило, были вычислены приближенными методами, разработанными в конце 20-х и начале 30-х годов [13—14], предназначенными для вычислений при значительно более низких температурах. Применение таких методов для расчетов при существенно более высоких температурах в ряде случаев должно приводить к серьезным ошибкам. Только в работах [15—17] была сделана попытка применения более точных методов для расчета термодинамических функций газов при высоких температурах.

В серии статей, начинающихся данной работой, будут рассмотрены более точные методы вычисления термодинамических функций индивидуальных газов без учета кулоновского и вандерваальсовского взаимодействий и приведены результаты расчетов этими методами термодинамических функций некоторых одноатомных и двухатомных газов при температурах до 20 000° K и давлении 1 атм.

Как известно, термодинамические функции газов могут быть вычислены через статистическую сумму по состояниям и ее производные по температуре. В случае идеальных одноатомных газов, когда сумма по состояниям может быть представлена произведением сумм по поступательным и электронным состояниям [13, 14], задача по существу сводится к расчету суммы по электронным состояниям атома и ее производных, так как сумма по поступательным состояниям, а также соответствующие составляющие в значениях термодинамических функций зависят только от атомного веса газа, а также температуры и давления, при которых он находится.

Сумма по электронным состояниям атома может быть записана следующим образом:

$$Q_{эл} = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right), \quad (1)$$

* Работа доложена В. А. Квливидзе на конференции молодых сотрудников Института горючих ископаемых АН СССР 7 мая 1958 г.

где v_i — энергия i -го электронного состояния атома в см^{-1} , отсчитанная от его нижнего (основного) состояния, p_i — статистический вес этого состояния, $hc/k = c_2 = 1,43879 \text{ см} \cdot \text{град}$ — вторая радиационная постоянная, T — температура газа в $^\circ\text{K}$.

Суммирование в (1) ведется по всем состояниям по мере возрастания их энергий возбуждения*.

При расчетах термодинамических функций одноатомных газов их возбужденные состояния, как правило (см. [9, 10]), либо вообще не принимались во внимание, либо учитывалось только несколько нижних возбужденных состояний атома. При расчетах для невысоких температур и для таких газов, у которых возбужденные состояния атомов лежат достаточно высоко над основным состоянием, эти упрощения не приводили к ошибкам, поскольку выполнялись условия

$$\frac{v_i}{T} \gg 1 \quad \text{и} \quad Q_{\text{эл}} = \sum_i p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} v_i\right) \sim p_0, \quad (2)$$

где p_0 — статистический вес основного состояния атома. В работе [18] было отмечено, что в этих условиях можно пренебречь всеми состояниями, для которых $v_i/T \gg 10$.

Однако при расчетах для высоких температур, а также при рассмотрении газов, атомы которых имеют низкие потенциалы ионизации, простое увеличение числа членов в выражении для суммы по электронным состояниям атома оказывается недостаточным. В этих условиях возникают две задачи, без решения которых расчеты могут приводить к ошибочным результатам. Одна из этих проблем является принципиальной и связана с так называемой «расходимостью» статистической суммы, другая — обусловлена ограниченностью экспериментальных данных об электронных состояниях атомов и их энергиях возбуждения.

Ограничение статистической суммы при вычислении термодинамических функций одноатомных газов в идеальном состоянии. Проблема расходимости статистической суммы по электронным состояниям атомов возникла в связи с тем, что, согласно теории Бора, вблизи ионизационного предела атома должно существовать бесконечное число дискретных электронных состояний, расположенных как угодно близко друг от друга. Поскольку энергия возбуждения каждого электронного состояния конечна и не может превышать потенциала ионизации атома, статистическая сумма и термодинамические функции газа должны стремиться к бесконечности при любой температуре, если верхний предел в выражении (1) принять равным бесконечности. Невозможность существования бесконечного числа состояний у атомов газов представляется настолько очевидной, что необходимость ограничения верхнего предела в уравнении (1) не вызвала сомнений, хотя и не могла быть строго обоснована. Поэтому при расчетах для невысоких температур, когда вклады отдельных возбужденных состояний в сумму (1) малы, эта проблема вообще не принималась во внимание. Однако в тех случаях, когда отношение I/T , где I — первый потенциал ионизации атомов газа, имеет величину порядка 10, точность вычисляемых значений термодинамических функций газа существенно зависит от числа состояний, учитываемых в сумме (1).

Еще в 20-х годах рядом авторов [19, 20, 21] были сделаны попытки обойти трудности, связанные с расходимостью суммы (1), при помощи различных предположений о том, что атомы газов, благодаря их взаимодействию, занимают в пространстве ограниченный объем и, следовательно, имеют конечное число дискретных электронных состояний.

Принципиально новое решение задачи было предложено недавно Бауманом [2] на основании применения соотношения Гейзенберга $\Delta E \Delta t \geq h$ и учета малой продолжительности жизни атомов в возбужденных состояниях. Действительно, поскольку время жизни атомов в возбужденных состояниях конечно, интервалы между дискретными электронными состояниями не могут быть меньше величины $\Delta E = h/\Delta t$ и, следовательно, число состояний даже у изолированного атома должно быть конечно.

* Суммирование может также проводиться по значениям главного квантового числа n , в этом случае каждый член суммы, в свою очередь, является суммой по состояниям с данным значением n .

Приняв для изолированного атома продолжительность жизни в возбужденных состояниях равной 10^{-8} сек. (время жизни для разрешенных переходов между состояниями с малыми значениями n) и учитывая сокращение продолжительности существования электрона в возбужденных состояниях из-за столкновений с атомами газа, Бауман нашел, что при температуре $10\,000^\circ\text{K}$ $n_{\text{макс}}$ для изолированного атома водорода и газа, находящегося под атмосферным давлением, равны $8 \cdot 10^3$ и 250 соответственно *.

При высоких температурах и значительных концентрациях заряженных частиц, т. е. в условиях, имеющих место в плазме, вокруг атомов возникают экранирующие поля. Последние приводят к исчезновению высоких электронных состояний, существование которых еще допускается соотношением неопределенности. Поскольку при вычислениях термодинамических функций индивидуальных веществ учет влияния кулоновского взаимодействия как на величину энергии системы, так и на величину $n_{\text{макс}}$ невозможен, для ограничения числа электронных состояний атомов может быть применен приближенный метод, основанный на представлениях о механических взаимодействиях частиц газов. Как будет показано ниже, значения $n_{\text{макс}}$, получаемые при использовании этой методики в интересующем нас диапазоне температур (при давлениях, близких к атмосферному), удовлетворительно согласуются с найденными при применении более строгих методик, в которых учитывается кулоновское взаимодействие в плазме.

Предлагаемый метод основан на предположении, что атомы являются жесткими сферами и объем отдельного атома не может превышать величины V/N , где V — объем газа, а N — число атомов газа в этом объеме **. Поскольку радиус большой полуоси электронной орбиты атома водорода равен $e^2 n^2 / 2Rhc$, это условие позволяет получить простое соотношение для определения максимального значения главного квантового числа n при заданных давлениях и температурах:

$$n_{\text{макс}} = \frac{\left[\left(\frac{3}{4\pi} \frac{kT}{P} \right)^{1/3} \frac{2Rhc}{e} \right]^{1/2}}{e} = 2,461 \left(\frac{T^\circ\text{K}}{P_{\text{атм}}} \right)^{1/6} \quad (3)$$

где R — постоянная Ридберга, h — постоянная Планка, c — скорость света и e — заряд электрона.

Электронные орбиты атомов, имеющих несколько валентных электронов, существенно отличаются от электронных орбит атома водорода; однако соответствующие поправки, учитывающие взаимодействие электронов, существенны только для состояний с малыми значениями квантового числа орбитального момента l . С ростом квантового числа l , т. е. для состояний с наибольшими статистическими весами, соответствующие поправки (квантовый дефект) быстро падают и поэтому могут не учитываться в расчетах ***. В таблице приведены значения $n_{\text{макс}}$, вычисленные по формуле (3) для ряда температур и давления в 1 атм.

* При определении величины $n_{\text{макс}}$ Бауман принимал, что непрерывный спектр электронных состояний должен начинаться с состояния, энергия которого отличается от энергии ионизационного предела на величину порядка $h/\Delta t$. По-видимому, в действительности континуум начинается при существенно более низких значениях n , по крайней мере, когда с величиной $h/\Delta t$ сравняется разность в энергии состояний со значениями главного квантового числа, равными k и $k+1$; в последнем случае вместо значений, найденных Бауманом, получаем 400 и 40 соответственно. Кроме того, следует учесть, что данному значению n соответствует не один, а ряд электронных уровней энергии, отличающихся значениями квантовых чисел L и S , в связи с этим континуум должен начинаться при еще более низких значениях n .

** После окончания расчетов, вошедших в эту и последующие статьи, из работы [2] нам стало известно, что аналогичная методика была предложена в 1942 г. Бете, но не была опубликована в периодической литературе.

*** При $l=0$ поправки в значении $n_{\text{макс}}$ для тяжелых атомов, как правило, не превышают 1—2.

Предположение о том, что средний объем атомов газа не может превышать величину V/N , принятую при выводе уравнения (3), отражает аналогичное положение, имеющее место в плазме, где могут осуществляться все электронные состояния со значениями $n \leq n_{\text{макс}}$ и отсутствуют состояния с $n > n_{\text{макс}}$ (см. [3]). В связи с этим при расчетах сумм по состояниям одноатомных газов без учета кулоновского взаимодействия отсутствует необходимость введения распределения собственных объемов атомов, как это было сделано Ферми [19].

В таблице приведены значения $n_{\text{макс}}$, вычисленные по методу Ферми, а также найденные Бауманом [2] и Эккером и Вейцелем [3] для водородной плазмы. Из данных, приведенных в таблице, видно, что значения $n_{\text{макс}}$, вычисленные по формуле (3) при температурах выше 1000°K , превышают найденные по методу Ферми и меньше вычисленных с учетом кулоновского взаимодействия для водородной плазмы. Сравнивая величины $n_{\text{макс}}$, приведенные в таблице, можно предполагать, что при температурах в $15\,000\text{--}20\,000^\circ \text{K}$ погрешность величин, вычисляемых по формуле (3), не превышает 1—2 единиц. Большая погрешность соответствующих величин при $T \leq 10\,000^\circ \text{K}$ практически не сказывается на результатах расчетов термодинамических функций, так как при таких температурах вклад состояний с большими значениями n в статистическую сумму атомов с высокими потенциалами ионизации, например Н или N, мал*.

Оценка электронных состояний атомов, не наблюдавшихся в их спектрах. Из уравнения (1) видно, что для вычисления статистической суммы по состояниям атома, а также ее производных по температуре необходимы данные о статистических весах p_i и энергиях возбуждения ϵ_i всех электронных состояний атома, соответствующих значениям главного квантового числа $n \leq n_{\text{макс}}$. Как известно, сведения об этих величинах могут быть получены в результате изучения спектров атомов, однако до настоящего времени спектры всех атомов изучены недостаточно полно из-за того, что экспериментально в них наблюдались переходы между ограниченным числом состояний, главным образом между состояниями с малыми значениями квантового числа орбитального момента количества движения L . Наиболее полные сведения об электронных состояниях атомов собраны в [22]. Однако отсутствуют данные для большинства состояний атомов основных групп периодической системы со значениями $L > 3$.

В связи с отсутствием соответствующих экспериментальных данных во всех опубликованных до настоящего времени расчетах термодинамических функций газов, в том числе в работах [5, 17], где расчеты проводились вплоть до высоких температур, состояния атомов, не наблюдавшиеся экспериментально, не принимались во внимание при вычислении статистических сумм и их производных. В то же время при высоких температурах пренебрежение такими состояниями, особенно состояниями с большими значениями квантового числа L , должно приводить к существенным ошибкам.

Число электронных состояний, соответствующих значениям $n \leq n_{\text{макс}}$, а также тип каждого состояния и, следовательно, его статистический вес

Значения $n_{\text{макс}}$, вычисленные разными методами ($p=1 \text{ атм}$)

T, K°	Метод Ферми	Предлагаемая методика	Водородная плазма	
			[2]	[3]
298	7	6	—	—
1000	8	8	—	—
10000	9	11	23	27
15000	9	12	15	17
20000	10	13	15	17

* Для атомов с низкими потенциалами ионизации расхождение значений $n_{\text{макс}}$, вычисленных по уравнению (3) и с учетом кулоновского взаимодействия, должны быть существенно меньше.

могут быть установлены на основании анализа конфигураций электронной оболочки рассматриваемого атома, правил сложения моментов количества движения электронов атома и принципа Паули. При этом для элементов трех первых периодов периодической системы, а также атомов многих других элементов можно ограничиться рассмотрением состояний, связанных с возбуждением одного-двух (в редких случаях — трех) внешних электронов и не приходится рассматривать состояния, возникающие при возбуждении электронов заполненных оболочек, так как энергии таких состояний настолько велики, что их вклад в сумму (1) пренебрежимо мал.

После того как число состояний, соответствующих значениям $n \leq n_{\max}$, тип каждого состояния и его статистический вес определены, необходимо оценить энергии возбуждения этих состояний, если они неизвестны из экспериментальных данных. Вообще говоря, энергии электронных состояний атомов могут быть вычислены теоретически квантовомеханическими методами или рассчитаны по формуле Ридберга на основании имеющихся экспериментальных данных для состояний с малыми значениями квантовых чисел. Однако оценки такого типа трудоемки и не всегда возможны. В то же время для расчетов термодинамических функций достаточно ограничиться приближенной оценкой энергии состояний, соответствующих большим значениям квантовых чисел валентных электронов. Такие оценки могут быть сделаны либо на основании некоторых закономерностей в энергиях возбуждения тех состояний, для которых имеются экспериментальные данные, либо (для состояний с большими значениями квантовых чисел) простым отнесением их к ионизационному пределу данной группы состояний. В последнем случае получаем заниженный вклад соответствующих состояний в сумму (1) (и ее производных), однако вносимые этим погрешности не превышают погрешностей из-за применения приближенной методики определения величин n_{\max} .

Для иллюстрации изложенного рассмотрим на примере атома азота применявшуюся методику оценки числа и энергии электронных состояний для последующего расчета термодинамических функций атомарного азота при температурах до 20 000°K. В основном состоянии атом азота имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^3$, которой соответствуют три термина: 4S , 2P и 2D . При возбуждении одного $2p$ -электрона образуются три группы электронных состояний, соответствующих электронным конфигурациям $2s^2 2p^2(^3P)nl$; $2s^2 2p^2(^1D) nl$ и $2s^2 2p^2(^1S) nl$.*

Ионизационные пределы этих групп состояний имеют энергии 117 345, 132 660 и $\sim 150 000 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Первая группа состояний на основании правил сложения спинов и орбитальных моментов электронов (см. [23], табл. 10 и 11) должна состоять из дублетных и кватертных термов со значениями $L = 1$ при $l = 0$ и $L = l$, $l+1$ при $l \geq 1$, вторая группа состояний должна состоять из дублетных термов с $L = 2$ при $l = 0$, $L = 1, 2$ и 3 при $l = 1$ и $L = l, l \pm 1$ и $l \pm 2$ при $l \geq 2$, а третья группа — из дублетных термов с $L = l$.

В то же время в сводке [22] для первой группы состояний приводятся данные только о состояниях, соответствующих значениям $l = 0$, $n \leq 13$; $l = 1$, $n = 3$ и $n = 4$, а также $l = 2$, $n \leq 12$, т. е. отсутствуют сведения о всех терминах с $l \geq 3$, а также с $l = 1$ и $n \geq 5$. Для второй группы состояний в этой сводке имеются данные только для нескольких состояний, соответствующих значениям $n = 3$ и $l = 0$ и 1, а о состояниях, относящихся к третьей группе, отсутствуют всякие сведения.

После того как число состояний, принадлежащих к каждой группе при $n \leq n_{\max}$, и их статистические веса, равные $(2S + 1)(2L + 1)$, установлены, оценка приближенных значений энергий возбуждения этих состояний может быть выполнена на основании следующих соображений. В группе $2s^2 2p^2(^3P) nl$ термы с $l = 1$ и $n = k$, наблюдавшиеся экспериментально, имеют энергии возбуждения, близкие к энергиям термов с $n = k + 1$ и $l = 0$. На основании этого всем состояниям данной группы с значениями $l = 1$ и $n \geq 5$ были приспаны энергии состояний с $l = 0$ и $n = k + 1$. В этой же группе состояния с $n = 4$ и $l = 0$ имеют энергии порядка $104 000 \text{ см}^{-1}$, состояния с $n = 4$ и $l = 1$ — около $107 000 \text{ см}^{-1}$, а состояниями с $n = 4$ и $l = 2$ — порядка $110 000 \text{ см}^{-1}$. В связи с этим, состояниям с $n = 4$ и $l = 3$, а также всем состояниям с $l \geq 3$ и $n \geq 5$ была приспана энергия ионизационного предела данной группы состояний ($117 345 \text{ см}^{-1}$).

* В скобках указаны электронные состояния иона N^+ , соответствующие электронной конфигурации $2s^2 2p^2$ и образующиеся при отрыве $2p$ -электрона от атома азота. Главное квантовое число валентного электрона принимает значения $n \leq n_{\max}$, квантовое число орбитального момента электрона l — значения от 0 до $n - 1$.

Максимальная ошибка из-за применения такой методики оценки допущена для термов, соответствующих возбуждению одного $2p$ -электрона в $4f$ -состоянии, и не превышает 4000 см^{-1} , для остальных состояний она существенно меньше и для большей части термов не должна превышать $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$.

Первые возбужденные состояния группы $2s^2 2p^2 ({}^1D) nl$ имеют энергии порядка $100\,000\text{--}110\,000 \text{ см}^{-1}$, причем экспериментальные данные об энергиях возбуждения известны только для трех состояний. Поэтому всем состояниям этой группы, не наблюдавшимся в спектрах, а также всем состояниям группы $2s^2 2p^2 ({}^1S) nl$ были приписаны энергии ионизационных пределов этих групп (см. выше).

Помимо рассмотренных групп состояний атом азота имеет большое число состояний, связанных с возбуждением $2s$ - и $1s$ -электронов, а также с одновременным возбуждением двух и более электронов. Однако энергии всех таких состояний, за исключением состояний, принадлежащих к группам с электронной конфигурацией $2s 2p^3 ({}^3S) nl$ и $2s 2p^3 ({}^3D) nl$, очень высоки (свыше $200\,000\text{--}250\,000 \text{ см}^{-1}$) и они могут не рассматриваться при расчетах термодинамических функций до $20\,000^\circ \text{ К}$. Что касается состояний, относящихся к двум указанным группам, одна из которых состоит из кватертных и секстетных термов с $L=1$, а другая — из дублетных и кватертных термов с $L=2$ при $l=0$, $L=1, 2, 3$ и при $l=1$ и $L=l \pm 1$ и $l \pm 2$ при $l \geq 2$, то им были приписаны энергии ионизационных пределов этих групп, оцененные как суммы потенциала ионизации атома азота и энергий возбуждения $2s 2p^3 {}^3S$ - и $2s 2p^3 {}^3D$ -состояний иона N^+ , равным $164\,500$ и $209\,600 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Единственное исключение было сделано для состояний 2S , 2P и 2D с электронной конфигурацией ${}^2s 2p^4$, которым была приписана энергия состояния 4P , имеющего такую же конфигурацию электронной оболочки и наблюдавшемуся экспериментально.

Из изложенного видно, что даже при относительно небольших значениях $n_{\text{макс}}$ атомы имеют весьма большое число возбужденных электронных состояний, которые должны учитываться в расчетах термодинамических функций газов (легко подсчитать, что в группах состояний $2s^2 2p^2 ({}^3P) nl$ и $2s^2 2p^2 ({}^1D) nl$ атома азота значениям $n \leq 12$ соответствует 4032 состояния). Поэтому даже при использовании быстродействующих электронных счетных машин для сокращения объема расчетов и упрощения программирования целесообразно объединять состояния с близкими энергиями возбуждения. В работе [18] было предложено объединять состояния с близкими энергиями возбуждения в один энергетический уровень с суммарным статистическим весом и средневзвешенной энергией возбуждения. Это соответствует условию

$$\sum_{i=a}^{i=b} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} v_i\right) \sim \left(\sum_{i=a}^{i=b} p_i\right) \exp\left(-\frac{hc}{kT} \frac{\sum_{i=a}^{i=b} p_i v_i}{\sum_{i=a}^{i=b} p_i}\right). \quad (4)$$

Можно показать, что погрешность в сумме по состояниям из-за такого объединения электронных состояний в первом приближении пропорциональна величине

$$\exp\left(-\frac{hc}{kT} v_{\text{ср}}\right) \left[\sum_{i=a}^{i=b} p_i\right] \left(\frac{v_i - v_{\text{ср}}}{T}\right)^2, \quad (5)$$

где

$$v_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=a}^{i=b} p_i v_i}{\sum_{i=a}^{i=b} p_i}.$$

Из соотношения (5) видно, что если разница в энергиях уровней мала, в один уровень могут объединяться состояния, для которых $\frac{hc}{kT} v_i$ невелико; с другой стороны, при $v_{\text{ср}} hc/kT \gg 1$ возможно объединение таких состояний, энергии возбуждения которых существенно отличаются друг от друга. Последнее, в частности, имеет место при отнесении к ионизационному пределу электронных состояний, соответствующих большим значениям n и l , имеющих большие энергии возбуждения.

Оценим на примере атома азота погрешность, вносимую в расчет термодинамических функций этого газа из-за отнесения всех состояний группы $2s^2 2p^2 ({}^1S) nl$ к ионизационному пределу группы. В связи с тем, что соответствующая погрешность из-за своей экспоненциальной зависимости от температуры будет иметь максимальную величину при наиболее высокой температуре, проведем эту оценку для $20\,000^\circ\text{K}$. При $n \leq 13$ суммарный статистический вес состояний группы равен 1628, а энергии возбуждения должны иметь величины от 120 000 до 150 000 см^{-1} , причем, так же как у других групп состояний, все состояния с энергиями возбуждения, отличающимися от энергии ионизационного предела больше, чем на 10 000—15 000 см^{-1} , имеют статистический вес, не превышающий нескольких десятков. Тогда, считая

$$|v_i - v_{\text{ср}}| \sim 10^4 \text{ см}^{-1}, \exp\left(-\frac{hc}{kT} v_{\text{ср}}\right) \sim 10^{-5} \text{ и } \Sigma_i \sim 1,6 \cdot 10^3,$$

находим, что погрешность в значении $Q_{\text{эл}}$ из-за отнесения всех состояний группы к ионизационному пределу не превышает $5 \cdot 10^{-3}$, в то время как сумма по всем электронным состояниям азота при $20\,000^\circ\text{K}$ имеет величину порядка 12,25.

Вычисление термодинамических функций одноатомных газов. Как известно, термодинамические функции одноатомных газов, после того как найдена сумма по их электронным состояниям атома и ее производные, могут быть вычислены при помощи простых соотношений, имеющих следующий вид для приведенного термодинамического потенциала и энтропии:

$$\Phi_T^* = 4,57584 \lg Q_{\text{эл}} + \Phi_{\text{пост}}^*,$$

$$S_T^0 = 4,57584 \lg Q_{\text{эл}} + 1,98726 \frac{T}{Q_{\text{эл}}} \frac{dQ_{\text{эл}}}{dT} + S_{\text{пост}}^0. \quad (6)$$

Величины $\Phi_{\text{пост}}^*$ и $S_{\text{пост}}^0$ в этих уравнениях при давлении 1 атм определяются формулами *

$$\Phi_{\text{пост}}^* = 6,86376 \lg M + 11,43960 \lg T - 7,28355,$$

$$S_{\text{пост}}^0 = 6,86376 \lg M + 11,43960 \lg T - 2,31535, \quad (7)$$

где T — температура в $^\circ\text{K}$, M — молекулярный вес газа, $Q_{\text{эл}}$ находится по уравнению (1). Число членов в суммах по i зависит от температуры, для которой ведется расчет, и давления газа. Выше уже отмечалось, что при низких температурах вклад всех уровней с высокими энергиями возбуждения настолько мал, что суммы по i могут быть оборваны при значениях n , существенно меньших значения $n_{\text{макс}}$. Большая часть состояний, соответствующих высоким значениям n , имеет энергии возбуждения, близкие к энергии ионизационного предела данной группы термов. Поэтому температура, выше которой в статистической сумме должны учитываться все состояния с $n \leq n_{\text{макс}}$, различна для разных газов и зависит от энергии ионизации атомов данного газа. Численные расчеты показывают, что если температура газа выражена в $^\circ\text{K}$, а энергия ионизации I и энергии возбуждения электронных состояний v_i — в см^{-1} , для $T \leq I/15$ в суммах по i можно ограничиться учетом состояний, для которых $v_i \leq 10 T$, а при $T \geq I/15$ должны учитываться все состояния с $n \leq n_{\text{макс}}$.

Следует отметить, что при вычислении значений $n_{\text{макс}}$ по уравнению (3) величина $n_{\text{макс}}$ является непрерывной функцией температуры и давления, в то время как главное квантовое число электронов атома может принимать только целочисленные значения. Если в расчетах термодинамических функций принять, что $n_{\text{макс}}$ может иметь только целочисленные значения, вычисляемые термодинамические функции газов будут иметь разрывы при температурах, соответствующих переходу $n_{\text{макс}}$ от значения k к значению $k+1$. Ввиду того что термодинамические функции газов являются не-

* При расчете коэффициентов в приведенных формулах принято $R = 1,98726 \text{ кал/моль (хим.)} \cdot \text{град}$; $h = 6,62517 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$; $c = 2,99793 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$; $k = 1,38045 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$; $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

прерывными функциями температуры, применение в расчетах нецелочисленных значений $n_{\text{макс}}$, вычисляемых по уравнению (3), вполне оправдано. При проведении расчетов целесообразно представить значение $n_{\text{макс}}$ в виде суммы

$$n_{\text{макс}} = n' + \delta, \quad (8)$$

где

$$0 \leq \delta < 1, \quad \delta = 2,461 (T/p)^{1/4} - n'$$

и n' — целочисленная величина, постоянная в определенном интервале температур.

Соответственно, статистическая сумма по электронным состояниям и ее производные могут быть записаны как две суммы, например,

$$Q_{\text{эл}} = \sum_{i=0}^{i=a} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right) + \delta \sum_{i=a+1}^{i=b} p_i \exp\left(-\frac{hc}{kT} \nu_i\right), \quad (9)$$

где в первую сумму включены все состояния, соответствующие значениям квантового числа $n \leq n'$, а во вторую сумму — состояния с $n = n' + 1$.

Рассмотренная методика была применена для расчета термодинамических функций ряда легко ионизирующихся газов (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr и Ba) при температурах до 8000°K и таких газов, как H, N, O, C и их ионы при температурах до $20\,000^\circ \text{K}$. Результаты этих расчетов будут опубликованы отдельно. Ранее термодинамические функции нескольких десятков одноатомных газов до 8000°K вычислялись в работе [5]. Авторы этой работы учли в расчетах все электронные состояния соответствующих атомов, приведенные в справочнике [22], в том числе состояния с $n \gg n_{\text{макс}}$. Расхождения между результатами этих расчетов и выполненных по предлагаемой методике различны для разных газов; они пренебрежимо малы для газов с большими энергиями ионизации (таких, как H, N, O и C), но достигают величин порядка $0,5\text{--}0,7 \text{ кал/г. атом.град}$ в значениях Φ_T^* для таких легко ионизирующихся газов, как Cs и Ba. Следует отметить, что для легкоионизирующихся газов расхождения могут отличаться по знаку в зависимости от числа состояний атома данного газа, приведенных в справочнике [22].

Термодинамические функции таких одноатомных газов, как N, O и их ионы, при температурах до $20\,000^\circ \text{K}$ вычислялись при составлении таблиц термодинамических свойств воздуха [24]. Эти расчеты были выполнены с применением метода Ферми для ограничения числа электронных состояний атомов и без учета электронных состояний, не наблюдавшихся в спектрах атомов. Значения $\Phi_{20\,000}^*$ для одноатомного кислорода и азота, полученные в работе этих авторов, меньше соответствующих величин, вычисленных по предложенной методике, на $5\text{--}6 \text{ кал/г. атом.град}$. Эти значительные расхождения объясняются не только применением различных методов ограничения числа электронных состояний, но главным образом тем, что авторы [24] пренебрегли в своих расчетах всеми состояниями, не наблюдавшимися до настоящего времени в спектрах атомов.

Выводы

1. Рассмотрены особенности расчетов термодинамических функций одноатомных газов при высоких температурах.

2. Предложены приближенные методы ограничения числа электронных состояний атомов в статистической сумме, а также оценки числа и энергий возбуждения состояний, которые не наблюдались экспериментально в спектрах атомов, но должны учитываться в расчетах термодинамических функций одноатомных газов.

3. Приведено сравнение результатов расчетов, опубликованных ранее в литературе и выполненных по предлагаемой методике, и показано преимущество последней.

Поступила
4. VII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular theory gases and liquids*, New York, 1954.
2. G. Baumann, *Dissert.*, Stuttgart, 1956.
3. G. Ecker, W. Weizel, *Ann. Physik.*, **17**, 126, 1956.
4. V. N. Huff, S. Gordon, V. E. Morrell, Rept 1037, Nat. Advis. Comm. Aeronaut, Washington, 1951.
5. H. G. Kolsky, R. M. Gilmer, P. W. Gilles, *J. Chem. Phys.*, **27**, 494, 1957.
6. L. Haar, A. S. Frideman, *J. Chem. Phys.*, **23**, 869, 1955.
7. A. S. Frideman, L. Haar, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2051, 1954.
8. H. W. Wolley, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **40**, 163, 1948.
9. H. W. Wolley, R. Scott, F. G. Brickwedde, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **41**, 379, 1948.
10. H. W. Wolley, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **52**, 289, 1954.
11. W. Z. Döring, *Z. Elektrochem.*, **53**, 106, 1949.
12. W. Fickett, R. D. Cowan, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1349, 1955.
13. Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, *Статистическая механика*, М., 1952.
14. И. Н. Годнев, *Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным*, М., 1956.
15. G. Baumann, *Z. phys. Chem.*, **14**, 113, 1958.
16. G. Baumann, *Z. phys. Chem.*, **14**, 173, 1958.
17. Е. В. Ступоченко, И. П. Стаханов, Е. В. Самуйлов, А. С. Плешанов, И. Б. Рождественский, *Сб. работ «Физическая газодинамика»*, М., 1959, стр. 3.
18. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Н. П. Ртищева, *Ж. физ. химии*, **32**, 2532, 1958.
19. E. Fermi, *Z. Phys.*, **26**, 54, 1924.
20. H. C. Urey, *Astrophys. J.*, **59**, 1, 1924.
21. M. Planck, *Ann. Phys.*, **75**, 673, 1924.
22. Ch. E. Moog, *Atomic energy levels*, с. NBS 467, Washington.
23. Г. Гербцег, *Атомные спектры и строение атомов*, М., 1948.
24. А. С. Предводителев, Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйлов, И. Б. Рождественский, *Термодинамические функции компонент воздуха в интервале температур от 12 000 до 20 000° K и в интервале давлений от 0,001 до 1000 атм*, отчет ЛФГ ЭНИН АН СССР, 1956.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MONO-AND DIATOMIC GASES OVER A WIDE TEMPERATURE RANGE.

I. METHOD OF CALCULATING THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF MONOATOMIC GASES IN THE IDEAL STATE

L. V. Gurvich and V. A. Kvlivdze (Moscow)

Summary

An analysis has been made of the known methods for calculating the thermodynamic functions of monoatomic gases, as a result of which a procedure was proposed in which an approximate limitation has been assumed for the partition function of the atoms in virtue of the mean distances between the latter, account being made of all states of the atoms with $n \leq n_{\max}$, including those not observed in the spectra. The advantages of this procedure over the previous methods have been demonstrated.

О ВЛИЯНИИ СТЕПЕНИ КОМПЛАНАРНОСТИ МОЛЕКУЛЫ
НА ПРИЗНАКИ СОПРЯЖЕНИЯ π -ЭЛЕКТРОНОВ*Т. К. Ребане*

В последние годы значительно повысился интерес к проблеме зависимости признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности системы сопряженных связей. Среди экспериментальных работ, посвященных этому вопросу, важное место занимает исследование влияния стерических факторов на целый комплекс признаков сопряжения π -электронов в ароматических нитросоединениях, проведенное в работах П. П. Шорыгина, З. С. Егоровой и З. Ф. Ильичевой [1, 2]. Хотя исследованию зависимости признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности молекулы посвящен также ряд теоретических работ [3—6], некоторые из важных признаков сопряжения в этом аспекте до сего времени не рассматривались.

Целью настоящей работы является частичное восполнение этого пробела в отношении таких признаков сопряжения, как π -электронная поляризуемость и его производная по смещениям колеблющихся ядер (определяющая интенсивность соответствующих линий в комбинационных спектрах), а также одновременное сопоставление поведения различных признаков сопряжения π -электронов при нарушении компланарности молекулы.

Выбор модельной молекулы. Метод расчета. В качестве модельной молекулы для изучения зависимости признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности молекулы мы выбрали анион $(C_6H_5C(CH_3)_2)^-$ (I), так как:

1) по структуре системы сопряженных связей и по числу π -электронов анион I подобен нитробензолу, для которого влияние стерических факторов на признаки сопряжения π -электронов хорошо изучено;

2) как и нитробензол, анион I содержит две сопряженные подсистемы, плоскости которых при возникновении стерических препятствий плоскостному расположению ядер в молекуле могут взаимно наклоняться посредством поворота вокруг связи $C_3 - C_6$;

3) система сопряженных связей в анионе I охватывает только атомы углерода, что значительно облегчает расчет его π -электронной структуры и позволяет избежать трудностей, связанных с неопределенностью параметров, характеризующих атомы N и O.

Структура системы сопряженных связей в I изображена на рис. 1. Для простоты примем, что все связи $C - C$ имеют одинаковую длину $l = 1,39 \text{ \AA}$. В дальнейшем при рассмотрении геометрии аниона I будем считать, что ось y направлена вдоль линии $C_8 - C_3 - C_6$, ось x — перпендикулярно этой линии в плоскости бензольного кольца, а ось z — перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Хотя получаемые ниже формулы не зависят от выбора начала координат, для определенности можно считать, что оно находится в центре бензольного кольца.

π -Электронная структура аниона I рассчитывалась по простому методу молекулярных орбит в приближении линейных комбинаций атомных орбит,

т. е. одноэлектронные волновые функции π -электронов строились в виде

$$\psi_p = \sum_{i=1}^9 c_{pi} \chi_i, \quad (1)$$

ψ_p — p — молекулярная орбита; χ_i — p_z — орбита i -го атома углерода. Орбитальные коэффициенты c_{pi} и энергии молекулярных орбит ϵ_p определялись из уравнений

$$(\alpha - \epsilon_p) c_{pi} + \sum_k \beta_{ik} c_{pk} = 0 \quad (2)$$

$$(i = 1, 2 \dots 9; p = 1, 2 \dots 9).$$

В формуле (2) суммирование производится по всем атомам k , соседним с атомом i . Решение уравнений (2) упрощалось с учетом альтернантных свойств [7] модельной молекулы (нумерация атомов углерода на рис. 1 соот-

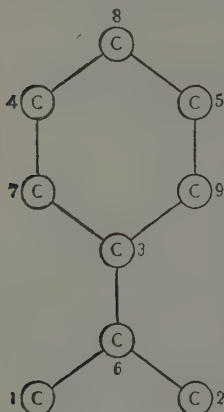


Рис. 1. Структура системы сопряженных связей в модельной молекуле

ветствует учету этих свойств). Интегралы α для всех атомов углерода и интегралы β для всех связей (за исключением связи $C_3 - C_6$) принимались одинаковыми. Влияние стерических факторов на π -электронную структуру аниона I учитывалось посредством учета зависимости интеграла β_{36} от угла поворота вокруг связи $C_3 - C_6$, которая бралась в виде

$$\beta_{36} = \beta \cos \theta \quad (3)$$

(формула (3) соответствует предположению о постоянстве длины связи $C_3 - C_6$ при изменении угла θ). Расчет производился для четырех значений угла θ : 0, 30, 60 и 90°.

Уровни энергии π -электронный спектр. Рассчитанные в зависимости от угла θ уровни энергии π -электронов [величины $x_p = (\alpha - \epsilon_p)/\beta$] приведены в табл. 1, где горизонтальные отрезки

Таблица 1
Зависимость уровней энергии π -электронов от угла θ

$\theta = 90^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 0^\circ$
2,00S	2,04S	2,14S	2,19S
1,41S	1,48S	1,56S	1,59S
1,00S,A	1,00A	1,00A	1,00A
	0,93S	0,84S	0,81S
0,00A	0,00A	0,00A	0,00A
-1,00S,A	-0,93S	-0,84S	-0,81S
	-1,00A	-1,00A	-1,00A
-1,41S	-1,48S	-1,56S	-1,59S
-2,00S	-2,04S	-2,14S	-2,19S

изображают уровни энергии. Буква S (или A) обозначает симметрию (или антисимметрию) молекулярной орбиты по отношению к повороту на угол 180° вокруг оси y .

$\beta_{36} = 0$ при $\theta = 90^\circ$ (см. (3)); сопряжение π -электронов вдоль связи $C_3 - C_6$ отсутствует. Молекулярные уровни энергии распадаются на две группы. Уровни первой группы ($x = \pm 2,00$ (S); $\pm 1,00$ (S и A)) принадлежат бензольному кольцу, а уровни второй группы ($x = \pm 1,41$ (S); $0,00$ (A)) фрагменту $C_1 - C_6 - C_2$.

При отклонении угла θ от 90° «включается» взаимодействие π -электронов вдоль связи $C_3 - C_6$ (так как $\beta_{36} \neq 0$) и уровни энергии смещаются (за исключением уровней с $x = \pm 1,00$ (A) и $0,00$ (A)), расположение которых в рассматриваемом приближении не зависит от θ .

Вычислены также матричные элементы дипольных электронных переходов по формуле

$$(p|x|q) = \int \psi_p x \psi_q d\tau = \sum_{i,k=1}^9 c_{pi} c_{qk} \int \chi_i x \chi_k d\tau, \quad (4)$$

которая в предположении ортогональности атомных орбит

$$\int \chi_i \chi_k d\tau = \delta_{ik} \quad (5)$$

приняла вид

$$(p|x|q) = \sum_{i=1}^9 c_{pi} c_{qi} x_i. \quad (6)$$

При расчете длин волн электронных переходов использовалось значение $\beta = 24\,250\text{ см}^{-1}$, рекомендованное Бингелем [8]. Рассчитанные с этим значением β длины волн и силы осцилляторов ряда длинноволновых электронных переходов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длины волн и силы осцилляторов длинноволновых электронных переходов

θ	5—6	5—7	5—8	4—6	$\frac{3-6}{4-7}$	3—7	5—9
0°	5100 Å 0,025	4100 Å 0	2600 Å 0,040	2550 Å 0,135	2300 Å 0,060	2050 Å 0,085	1900 Å 0,020
30°	4900 Å 0,020	4100 Å 0	2650 Å 0,050	2450 Å 0,125	2250 Å 0,065	2050 Å 0,085	1950 Å 0,015
60°	4400 Å 0,015	4100 Å 0	2800 Å 0,070	2900 Å 0,105	2650 Å 0,070	2050 Å 0,085	2000 Å 0,005
90°	4100 Å 0	4100 Å 0	2900 Å 0,090	2050 Å 0,085	2050 Å 0,085	2050 Å 0,085	2050 Å 0

Заслуживает внимания различное поведение двух первых (незапрещенных в рассматриваемом приближении) электронных переходов (5—6 и 5—8) в зависимости от θ . При нарушении компланарности молекулы (при отклонении угла θ от 0°) наиболее длинноволновая полоса поглощения, расположенная в области $4000\text{—}5000\text{ Å}$, обнаруживает фиолетовый сдвиг и убывание интенсивности, а вторая полоса поглощения (при $2600\text{—}2700\text{ Å}$) — красный сдвиг и повышение интенсивности.

Распределение заряда π -электронов и молекулярные диаграммы. Одновременно с изменениями в спектре энергии при изменении угла θ происходят также изменения вида молекулярных орбит. Если при $\theta = 90^\circ$ молекулярные орбиты (нумерация в порядке возрастания энергии) $\psi_1, \psi_3, \psi_4, \psi_6$ и ψ_9 (1 группа) целиком принадлежат бензольному кольцу, а молекулярные орбиты ψ_2, ψ_5 и ψ_8

Таблица 3

Принадлежность молекулярных орбит π -электронов отдельным частям молекулы

Мол. орбита	Групп-па	$\theta = 90^\circ$		$\theta = 60^\circ$		$\theta = 30^\circ$		$\theta = 0^\circ$	
		q_I	q_{II}	q_I	q_{II}	q_I	q_{II}	q_I	q_{II}
1	I	1	0	0,936	0,064	0,817	0,183	0,769	0,231
2	II	0	1	0,217	0,783	0,451	0,549	0,529	0,471
3	I	1	0	1	0	1	0	1	0
4	I	1	0	0,847	0,153	0,732	0,268	0,702	0,298
5	II	0	1	0	1	0	1	0	1
6	I	1	0	0,847	0,153	0,732	0,263	0,702	0,298
7	I	1	0	1	0	1	0	1	0
8	II	0	1	0,217	0,783	0,451	0,549	0,529	0,471
9	I	1	0	0,936	0,064	0,817	0,183	0,769	0,231

(II группа) — фрагменту $C_1C_6C_2$, то при отклонении θ от 90° происходит изменение областей, где отдельные молекулярные орбиты отличны от нуля. Эти изменения иллюстрируются табл. 3, где для каждой молекулярной орбиты приведены доли π -электронного заряда, приходящиеся соответ-

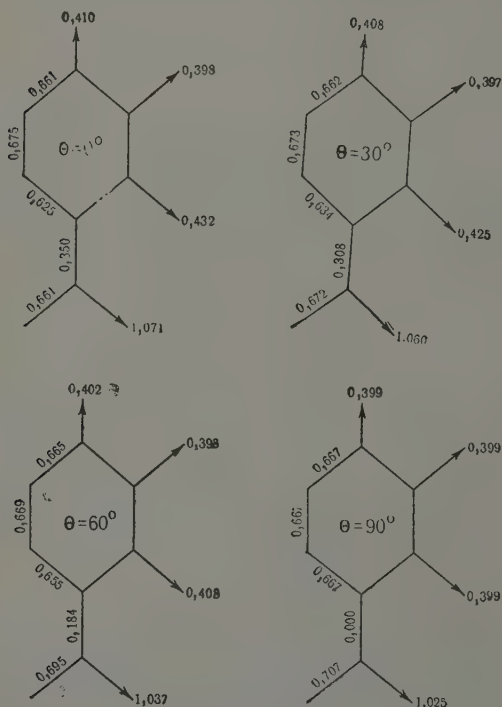


Рис. 3. Зависимость молекулярной диаграммы от угла θ . Цифры у связей указывают порядок π -связи, а цифры у стрелок — индекс свободной валентности соответствующего атома углерода

ственно на атомы бензольного кольца (q_I) и на атомы фрагмента $C_1C_6C_2$ (q_{II}). (При этом, естественно, $q_I + q_{II} = 1$.) Молекулярные орбиты ψ_3 , ψ_5 и ψ_7 в рассматриваемом приближении не зависят от θ .

Из альтернативных свойств аниона I следует, что π -электронные заряды отдельных атомов не зависят от угла θ и равны соответственно: $q_1 = q_2 = 1,5$; $q_3 = q_4 = q_5 = q_6 = q_7 = q_8 = q_9 = 1$.

Вычислялись также такие «традиционные» характеристики π -электронной структуры аниона I, как порядки π -связей между соседними атомами

и индексы свободных валентностей отдельных атомов, изображенные на рис. 3 в виде молекулярных диаграмм. При нарушении компланарности молекулы (при переходе от значения $\theta = 0^\circ$ к $\theta = 90^\circ$) порядок π -связи $C_3 - C_6$ (p_{36}) убывает до нуля. Порядки π -связей p_{16} , p_{26} , p_{37} и p_{39} , соседних со связью $C_3 - C_6$, при этом несколько возрастают, а порядки остальных π -связей меняются весьма слабо. Проводя параллель между анионом I и молекулой нитробензола, можно считать, что одной из причин наблюдаемого повышения частоты валентных колебаний нитрогруппы при нарушении компланарности нитрогруппы с бензольным кольцом (а тем более, при переходе от ароматических нитросоединений к алифатическим) является повышение жесткости связи $N - O$ в результате роста порядков π -связей p_{16} и p_{27} .

Неаддитивность дипольного момента. Используем теперь найденные одноэлектронные уровни энергии и молекулярные орбиты аниона I для выяснения характера зависимости неаддитивной части дипольного момента молекулы нитробензола от угла θ . (Анион I как заряженная частица определенным значением дипольного момента не обладает.) Главное отличие π -электронной структуры нитробензола и аниона I обусловлено тем, что кулоновские интегралы атомов, занимающих положение 1, 2 и 6 (O, O и N), в нитробензоле отличны от кулоновских интегралов атомов углерода: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha + \delta\alpha$; $\alpha_6 = \alpha + \delta\alpha'$; $\alpha, \delta\alpha' < 0$. Для простоты принимаем, что $\delta\alpha = \delta\alpha'$. (Нас интересует здесь только общая зависимость π -электронного дипольного момента μ от интеграла β_{36} , а не детали его зависимости от α_1 , α_2 и α_6 .) π -Электронный дипольный момент нитробензола направлен вдоль оси y и равен в рассматриваемом приближении

$$\mu = e \sum_{i=1}^9 (1 - q_i) y_i + e y_6, \quad (7)$$

где e — элементарный заряд; y_i — координата i -го атома. (Второе слагаемое в (7) учитывает, что атом азота вносит в π -электронное облако молекулы два электрона.) Считая величину $\delta\alpha$ малой, можем π -электронный заряд i -го атома в нитробензоле приближенно представить в виде

$$q_i = q_i^{(0)} + \delta\alpha \sum_{j=1,2,6} \frac{\partial q_i}{\partial \alpha_j} = q_i^{(0)} + \delta\alpha \sum_{j=1,2,6} \pi_{ij}, \quad (8)$$

где $q_i^{(0)}$ — π -электронный заряд i -го атома в анионе I, а π_{ij} — взаимополяризуемость атомов i и j , определяемая формулой [9]:

$$\pi_{ij} = \sum_{p=1}^5 \sum_{q=6}^9 \frac{c_{pi} c_{qi} c_{pj} c_{qj}}{\varepsilon_p - \varepsilon_q}. \quad (9)$$

В последнюю формулу входят орбитальные коэффициенты c_{pi} и уровни энергии ε_p , вычисленные для аниона I. Формула (7) преобразуется к виду

$$\mu = e \left[y_6 + \sum_{i=1}^9 \left(1 - q_i^{(1)} + \sum_{j=1,2,6} \pi_{ij} \delta\alpha \right) y_i \right]. \quad (10)$$

В (10) от степени сопряжения между бензольным кольцом и нитрогруппой зависит только член

$$\delta\mu = e \delta\alpha \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1,2,6} \pi_{ij} y_i; \quad (11)$$

это означает, что зависимость дипольного момента молекулы от угла θ (при фиксированном значении $\delta\alpha$) определяется зависимостью величины

$$\frac{d\mu}{d\alpha} = e \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1,2,6} \pi_{ij} y_i \quad (12)$$

от интеграла $\beta_{36}(0)$. Вычисленные по (9) и (12) значения $d\mu/d\alpha$ (в единицах Дебая/ $|\beta|$) при $\theta = 0, 30, 60$ и 90° равны соответственно 1,68; 1,29; 0,45 и 0. Эти значения передают общий характер зависимости неаддитивной части дипольного момента сопряженной молекулы типа нитробензола от степени компланарности молекулы и качественно согласуются с анализом экспериментальных данных, приведенных в работе [2], о характере убывания неаддитивной доли дипольного момента нитробензола при увеличении угла θ .

Поляризуемость сопряженных π -электронов. Тензор поляризуемости сопряженных π -электронов в однородном электрическом поле, колеблющемся с частотой ω , рассчитывался по обычной дисперсионной формуле, имеющей в рассматриваемом случае вид:

$$a_{x'x''} = 4e^2 \sum_{p=1}^5 \sum_{q=6}^9 \frac{(\epsilon_q - \epsilon_p) (p|x'|q) (p|x''|q)}{(\epsilon_q - \epsilon_p)^2 - h^2\omega^2}, \quad (13)$$

где $a_{x'x''}$ — составляющая тензора поляризуемости π -электронов вдоль осей x' и x'' ($x', x'' = x, y, z$). Уровни энергии ϵ и матричные элементы дипольных переходов $(p|x|q)$ определены согласно формулам (2) и (6). Суммирование в (13) производится соответственно по всем занятым ($p = 1, 2, 3, 4, 5$) и свободным ($q = 6, 7, 8, 9$) молекулярным уровням энергии.

Таблица 4

Зависимость поляризуемости сопряженных π -электронов от угла θ

θ	μ (Å)	Тензор поляризуемости (10^{-25} см ²)				Средняя поляризуемость (10^{-25} см ²)	Молярная рефракция [*] (см ³ /моль)
		a_{xx}	a_{yy}	a_{zz}	a_{xz}		
0°	∞	144	107	0	0	84	21
	5800	325	129	0	0	151	38
30°	∞	121	97	19	34	79	20
	5800	214	116	47	82	126	32
60°	∞	80	78	52	30	70	18
	5800	99	90	84	49	91	23
90°	∞	62	68	66	0	65	16
	5800	71	77	88	0	78	20

Расчет производился для двух частот ω : $\omega = 0$ (статическая поляризуемость) и $\omega = \beta/h\sqrt{2}$ (оптическая поляризуемость при $\lambda \approx 5800$ Å).

Результаты, приведенные в табл. 4, получены при значении $\beta = 36\,000$ см⁻¹, предложенном в работе [10] для расчета π -электронной поляризуемости сопряженных систем*.

Из табл. 4 видно, что молярная рефракция сопряженных π -электронов в анионе I при переходе θ от 0 к 90° при $\lambda = \infty$ убывает примерно на 25%, а при $\lambda = 5800$ Å — на $\sim 50\%$.

Производная от поляризуемости сопряженных π -электронов. С целью объяснения исключительно высокой чувствительности интенсивности линии комбинационного рассеяния симметричных валентных колебаний нитрогруппы к степени компланарности нитрогруппы с бензольным кольцом [2] вычислялась производная от тензора поляризуемости сопряженных π -электронов аниона I по сме-

* Отличие этого значения β от «спектроскопического» значения $\beta = 24\,250$ см⁻¹ обусловлено, вероятно, существенным понижающим влиянием взаимного отталкивания электронов на поляризуемость, не учитываемого в применяемом здесь простом методе молекулярных орбит.

ждениям ядер атомов C_1 и C_2 , соответствующим симметричным валентным колебаниям нитрогруппы. При этом учитывалось, что элементы тензора (13) зависят от смещений ядер C_1 и C_2 двояким образом. Во-первых, формула (13) непосредственно содержит координаты ядер C_1 и C_2 (x_1' и x_1'' , x_2' и x_2''), меняющиеся при колебаниях группы $C_1C_6C_2$. Во-вторых, смещения ядер C_1 и C_2 вызывают изменения длин связей $C_1 - C_6$ и $C_2 - C_6$ и вместе с тем изменения интегралов β_{16} и β_{26} . Это, в свою очередь, влечет за собой изменение уровней энергии ε_p и орбитальных коэффициентов c_{pi} , зависящих от β_{16} и β_{26} в силу уравнений (2).

Дифференцирование величины (13) по одновременному симметричному изменению длин связей $C_1 - C_6$ и $C_2 - C_6$ (l) дает следующую несколько громоздкую формулу:

$$\begin{aligned} \frac{da_{x'x''}}{dl} = & 4e^2 \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^9 \sum_{i,k=1}^9 \left\{ \frac{(\varepsilon_q - \varepsilon_p) c_{pi} c_{qi} c_{pk} c_{qk} (\delta_{k1} + \delta_{k2})}{(\varepsilon_q - \varepsilon_p)^2 - \hbar^2 \omega^2} \times \right. \\ & \times \left(x_i' \frac{dx_k''}{dl} + x_k'' \frac{dx_i'}{dl} \right) + \frac{[(\varepsilon_q - \varepsilon_p)^2 + \hbar^2 \omega^2] c_{pi} c_{qi} c_{pk} c_{qk} x_i' x_k''}{[(\varepsilon_q - \varepsilon_p)^2 - \hbar^2 \omega^2]^2} \times \\ & \times \left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \beta_{16}} + \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \beta_{26}} - \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial \beta_{16}} - \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial \beta_{26}} \right) + \\ & + \frac{(\varepsilon_q - \varepsilon_p) x_i' x_k''}{(\varepsilon_q - \varepsilon_p)^2 - \hbar^2 \omega^2} \left[c_{pi} c_{qi} c_{pk} \left(\frac{\partial c_{qk}}{\partial \beta_{16}} + \frac{\partial c_{qk}}{\partial \beta_{26}} \right) + \right. \\ & + c_{pi} c_{qi} c_{qk} \left(\frac{\partial c_{pk}}{\partial \beta_{16}} + \frac{\partial c_{pk}}{\partial \beta_{26}} \right) + c_{pi} c_{pk} c_{qk} \left(\frac{\partial c_{qi}}{\partial \beta_{16}} + \frac{\partial c_{qi}}{\partial \beta_{26}} \right) + \\ & \left. \left. + c_{qi} c_{pk} c_{qk} \left(\frac{\partial c_{pi}}{\partial \beta_{16}} + \frac{\partial c_{pi}}{\partial \beta_{26}} \right) \right] \frac{d\beta}{dl} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

При помощи формул теории возмущений для метода молекулярных орбит [9] нетрудно вычислить производные от орбитальных коэффициентов и уровней энергии по интегралам β_{16} и β_{26} :

$$\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \beta_{jk}} = 2c_{pj}c_{pk}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial c_{pi}}{\partial \beta_{jk}} = \sum_{r \neq p} \frac{c_{pj}c_{rk} + c_{pk}c_{rj}}{\varepsilon_p - \varepsilon_r} c_{ri}. \quad (16)$$

Формулы (14), (15) и (16) позволяют вычислить величину $da_{x'x''}/dl$, если известна величина $d\beta/dl$. Для определения производной от интеграла β по длине связи $C - C$ использовалась зависимость $\beta(l)$, приведенная в монографии [11]. При $l = 1,39$ Å имеем $d\beta/dl = 3,2|\beta|/\text{Å}$. Вычисленные с этим значением $d\beta/dl$ по формулам (14), (15) и (16) производные от компонент тензора поляризуемости π -электронов по смещениям ядер C_1 и C_2 (с учетом пространственной ориентации связей $C_1 - C_6$ и $C_2 - C_6$) приведены в табл. 4.

В последнем столбце этой таблицы приведена квадратичная комбинация элементов тензора (14)

$$\begin{aligned} I = & 5 \left(\frac{da_{xx}}{dl} + \frac{da_{yy}}{dl} + \frac{da_{zz}}{dl} \right)^2 + \frac{13}{2} \left[\left(\frac{da_{xx}}{dl} - \frac{da_{yy}}{dl} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{da_{yy}}{dl} - \frac{da_{zz}}{dl} \right)^2 + \left(\frac{da_{zz}}{dl} - \frac{da_{xx}}{dl} \right)^2 + 6 \left(\frac{da_{xz}}{dl} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (17)$$

Таблица 5

Производная от поляризуемости сопряженных π -электронов по одновременному изменению длин связей $C_1 - C_6$ и $C_2 - C_6$

θ	μ (Å)	$\frac{da_{xx}}{dl}$ (10^{-14} с.м. ²)	$\frac{da_{yy}}{dl}$ (10^{-14} с.м. ²)	$\frac{da_{zz}}{dl}$ (10^{-14} с.м. ²)	$\frac{da_{xz}}{dl}$ (10^{-14} с.м. ²)	I (10^{-28} с.м. ²)
0°	∞	0,29	0,22	0	0	2,2
	5800	3,45	0,34	0	0	210
30°	∞	0,21	0,18	0,07	0,12	1,8
	5800	1,5	0,26	0,50	0,86	72
60°	∞	0,06	0,08	0,20	0,12	1,3
	5800	0,19	0,11	0,57	0,33	10
90°	∞	0	0,02	0,22	0	0,8
	5800	0	0,02	0,48	0	4

пропорциональная (при фиксированной частоте возбуждающего света) интенсивности линии симметричного валентного колебания группы $C_1 - C_6 - C_2$ в спектре комбинационного рассеяния. При переходе θ от 0 к 90° величина I при $\lambda = 5800$ Å убывает в 50 раз, а при $\lambda = \infty$ — в ~ 3 раза. Эти цифры указывают на чрезвычайно сильную зависимость интенсивности линии комбинационного рассеяния как от стерических факторов, так и от частоты возбуждающего света и качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными для молекулы нитробензола [2], для которой при $\lambda = 4358$ Å интенсивность линии комбинационного рассеяния, соответствующей симметричным валентным колебаниям нитрогруппы, примерно в 15 раз превосходит соответствующую интенсивность для молекулы нитропропана*.

Следует отметить, что расчет тензора (14) подтвердил необходимость учета зависимости матричных элементов электронных дипольных переходов от координат колеблющихся ядер. Действительно, члены в формуле (14), учитывающие эту зависимость, вносят в тензор (14) вклад такого же порядка величины, что и члены, учитывающие зависимость уровней энергии от смещений ядер.

Сравнение зависимости различных признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности молекулы. В табл. 5 сопоставлены рассчитан-

Таблица 6

Сопоставление зависимости различных признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности молекулы

θ	E_1	f_1	E_2	f_2	p_{22}	p_{12}	$\frac{d\mu}{d\alpha}$	$\lambda = \infty$	$\lambda = 5800$	I $\lambda = \infty$	I $\lambda = 5800$
0°	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
30°	1,04	0,80	0,99	1,25	0,88	1,02	0,77	0,94	0,83	0,82	0,34
60°	1,15	0,60	0,93	1,75	0,53	1,05	0,27	0,83	0,60	0,59	0,05
90°	1,23	0	0,89	2,25	0	1,07	0	0,77	0,52	0,36	0,02

* Строго говоря, непосредственное сопоставление вычисленной нами величины I с наблюдаемой интенсивностью комбинационной линии не является оправданным, так как некоторый вклад в тензор (14) и величину I вносят также σ -электроны. Однако введение соответствующих поправок не меняет общего характера зависимости I от θ , хотя и может несколько уменьшить отношение $I(0^\circ) : I(90^\circ)$.

ные в зависимости от угла θ * относительные значения следующих характеристик сопряжения π -электронов в анионе I: энергий возбуждения E_1 и E_2 и сил осцилляторов f_1 и f_2 первых двух разрешенных электронных переходов; порядков π -связей p_{36} и p_{16} ; производной от дипольного момента по кулоновским интегралам атомов C_1 , C_2 и C_6 ($d\mu/da$); средней π -электронной поляризуемости a и величины I , определяющей интенсивность валентных колебаний группы $C_1C_6C_2$ в спектре комбинационного рассеяния. Значения всех указанных величин при $\theta = 0^\circ$ приняты равными единице.

Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о различном влиянии степени компланарности молекулы на различные признаки сопряжения π -электронов. Прежде всего, величины p_{36} и $d\mu/da$, непосредственно характеризующие наличие или отсутствие сопряжения между бензольным кольцом и группой $C_1C_6C_2$, при увеличении угла θ от 0 до 90° убывают до нуля. При этом величина $d\mu/da$, характеризующая неаддитивность дипольного момента молекулы, обусловленную сопряжением, при $\theta \leq 60^\circ$ убывает быстрее, чем порядок π -связи p_{36} . При $\theta = 90^\circ$ также обращается в нуль сила осциллятора первого электронного перехода (5—6), так как в отсутствие сопряжения между бензольным кольцом и фрагментом $C_1C_6C_2$ исчезает перекрывание молекулярных орбит ψ_5 и ψ_6 . Поведение величин E_1 , E_2 , f_1 и f_2 в остальном обсуждалось ранее. Из величин, не исчезающих при $\theta = 90^\circ$, наиболее сильно зависят от θ относительные величины a и в особенности I .

Проведенное нами рассмотрение, результаты которого качественно согласуются с опытом, свидетельствует о применимости обычного метода молекулярных орбит к исследованию характера зависимости весьма различных признаков сопряжения π -электронов от степени компланарности молекулы. Для получения более точных количественных сведений о зависимости отдельных признаков сопряжения от угла θ необходимо привлечь более точные расчетные методы (в частности, методы, учитывающие взаимодействие π -электронов). Тем не менее, можно думать, что основные результаты наших расчетов (в частности, характер зависимости относительных величин признаков сопряжения, приведенных в табл. 5, от интеграла β_{36}) сохраняются и в случае применения более точных методов расчета.

Автор приносит благодарность И. Н. Калачевой за большую помощь в вычислительной работе.

Выводы

С помощью простого метода молекулярных орбит исследуется влияние степени компланарности молекулы на различные признаки сопряжения π -электронов в анионе $(C_6H_5C(SH_2))^-$, изоэлектронном с нитробензолом. Вычислена зависимость электронного спектра, порядков связей, неаддитивности дипольного момента, π -электронной поляризуемости и ее производной по смещениям ядер (определяющей интенсивность линий комбинационного рассеяния) от угла взаимного наклона плоскостей одной части молекулы относительно другой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
18. VII. 1959

* Более точным является сопоставление расчетных данных не со значениями угла θ (0, 30, 60 и 90°), а с соответствующими значениями интеграла β_{36} (β , $\frac{\sqrt{3}}{2}\beta$, $\frac{1}{2}\beta$ и 0). Действительно, при увеличении угла θ убывает двоевязность связи $C_3 - C_6$, что сопровождается ее удлинением. В результате интеграл β (θ) при увеличении угла θ сначала убывает быстрее, чем это передается формулой (3). Однако виду приближенного характера наших расчетов мы сочли здесь введение соответствующих поправок нецелесообразным.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Э. С. Егорова, Докл. АН СССР, **121**, 869, 1958.
2. П. П. Шорыгин, Э. Ф. Ильичева, Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 1058, 1958.
3. С. Самойлов, М. Дяткина, Ж. физ. химии, **22**, 1294, 1948.
4. F. J. Adrian, J. Chem. Phys., **28**, 608, 1958.
5. E. G. McRae, L. Goodman, J. Chem. Phys., **29**, 334, 1958.
6. E. G. McRae, L. Goodman, J. Molec. Spectroscopy, **2**, 464, 1958.
7. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A192**, 16, 1947.
8. W. Bingel, Z. Naturforsch., **10a**, 462, 1955.
9. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A191**, 39, 1947.
10. N. V. Сөһан, С. А. Coulson, J. B. Jamiesson, Trans. Faraday Soc., **53**, 582, 1957.
11. B. Pullman, A. Pullman, Les theories electroniques de la chimie organique, Paris, 1952.

EFFECT OF THE DEGREE OF CO-PLANARITY OF A MOLECULE ON THE
SIGNS OF CONJUGATION OF π -ELECTRONS*T. K. Rebane (Moscow)*

Summary

The effect of the degree of molecular co-planarity on the various signs of π -electron conjugation in the anion $(C_6H_5C(CH_3))^-$, isoelectronic with nitrobenzene has been investigated by the simple molecular orbital method. The dependence of the electronic spectrum, bond order, non-additivity of the dipole moment, and π -electron polarizability and its derivative with respect to nuclear shift (determining the Raman spectrum intensities) upon the angle formed by the plane of one part of the molecule with respect to that of the other part has been determined.

КИНЕТИКА ЦЕПНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

III. ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ СКОРОСТИ И СОСТАВА

В. Ф. Цепалов

Изменение состава реагирующих веществ в ходе реакции. В [1] показано, что если в цепном процессе вещества расходуются только цепным путем, то изменение состава смеси в ходе процесса определяется только константами скоростей продолжения цепи и не зависит от скорости иницирования и типа обрыва.

Поэтому, чтобы получить уравнение состава для двухкомпонентной системы, можно взять отношение скоростей (w_1 и w_2) расходования веществ A_1 и A_2 при любом типе обрыва. Так, при линейном обрыве выражения для скоростей имеют вид [2]:

$$w_1 = -\frac{dA_1}{dt} = w_I \frac{r_1 A_1^2 + A_1 A_2}{\lambda_1 A_2 + \lambda_2 A_2}, \quad (1)$$

$$w_2 = -\frac{dA_2}{dt} = w_I \frac{r_2 A_2^2 + A_1 A_2}{\lambda_1 A_1 + \lambda_2 A_2}. \quad (2)$$

Разделив уравнение (1) на (2), находим зависимость концентрации одного вещества от концентрации другого в дифференциальной форме:

$$\frac{dA_1}{dA_2} = \frac{r_1 A_1^2 + A_1 A_2}{r_2 A_2^2 + A_1 A_2}. \quad (3)$$

Уравнение (3), являющееся одним из основных уравнений в теории сополимеризации двухкомпонентных систем, было получено независимо в двух работах [3, 4].

В [3] приводится также интегральная форма уравнения (3).

В некоторых цепных процессах, таких, как окисление углеводов, продукты реакции (перекиси, спирты, альдегиды и др.) способны, в свою очередь, превращаться цепным путем. В результате при достаточно больших глубинах превращения исходного вещества однокомпонентная система становится многокомпонентной. В случае двухкомпонентной системы процесс идет по схеме $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow$ неактивный продукт.

Выясним, как будет изменяться состав веществ в ходе реакции.

$$\frac{dA_2}{dA_1} = \frac{w_1 - w_2}{-w_1} = -\frac{r_1 A_1^2 - r_2 A_2^2}{r_1 A_1^2 + A_1 A_2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) можно проинтегрировать, если ввести новую переменную A_2/A_1 . При этом получают два решения:

1. $\gamma > 0$:

$$\frac{\left[\frac{1 + \frac{2\kappa}{r_1 - \sqrt{\gamma}} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)}{1 + \frac{2\kappa}{r_1 + \sqrt{\gamma}} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)} \right]^{\frac{r_1}{\gamma} (r_2 - \kappa)}}{1 + A_2/A_1 + \frac{\kappa}{r_1} (A_2/A_1)^2} = \left(\frac{A_1}{A_0} \right)^{2\kappa}. \quad (5)$$

2. $\gamma < 0$:

$$\frac{\frac{r_1}{\sqrt{-\gamma}} (r_2 - \kappa) \operatorname{arctg} \frac{\frac{2\kappa}{r_1} (A_2/A_1)}{\sqrt{-\gamma/r_1 + (2\kappa/\sqrt{-\gamma})(A_2/A_1) + r_1/\sqrt{-\gamma}}}}{\sqrt{-\gamma}} = \frac{1}{2} \ln \left\{ \left(\frac{A_1}{A_0} \right)^{2\kappa} \left[1 + \frac{A_2}{A_1} + \frac{\kappa}{r_1} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 \right] \right\}, \quad (6)$$

где $\gamma = r_1^2 - 4r_1\kappa$; $\kappa = 1 - r_2$; A_0 — начальная концентрация A_1 . Определим соотношение между концентрациями в точке максимума промежуточного продукта A_2 . В точке максимума $A_2 dA_2/dA_1 = 0$, откуда, приравнявая нулю (4), получим

$$A_2/A_1 = \sqrt{r_1/r_2}. \quad (7)$$

Абсолютное значение максимальной концентрации A_2 и соответствующую ей концентрацию A_1 можно найти, используя уравнения (5) и (6). Интересно отметить, что при постоянной скорости иницирования выведенные в работе [2] критерии ускорения и замедления сохраняют свою силу для скорости расходования вещества A_1 . Применяя эти критерии, можно определить, какое влияние (ускоряющее или замедляющее) оказывает образование вещества A_2 на скорость цепного превращения A_1 . Для суммарной скорости получаются несколько отличные критерии от выведенных ранее. Значения этих критериев нетрудно получить, используя результаты работы [2].

Изменение концентраций реагирующих веществ во времени. Интегрирование уравнений скоростей даже в случае двухкомпонентных систем представляет значительные трудности. При этом, в отличие от уравнений состава, для уравнений скоростей необходимо знать механизм иницирования и обрыва. В случае двухкомпонентных систем уравнения скоростей можно свести к уравнению с одной переменной A_2/A_1 , используя уравнение состава (3), и получить зависимость отношения концентраций A_2/A_1 от времени. Из этой зависимости и из интегральной формы [3] уравнения (3) можно найти абсолютные значения концентраций A_1 и A_2 в любой момент времени. Для квадратичного обрыва в предположении постоянства скорости иницирования зависимость A_2/A_1 от времени была получена в работе [5].

Аналогично можно получить зависимость A_2/A_1 от времени и для линейного обрыва:

$$\frac{\lambda_1}{r_1 - 1} \ln \frac{(A_2/A_1)}{(A_2/A_1)_0} - \left(\frac{\lambda_1}{r_1 - 1} + \frac{\lambda_2}{r_2 - 1} \right) \ln \frac{[(r_2 - 1)/(r_1 - 1)] (A_2/A_1) - 1}{[(r_2 - 1)/(r_1 - 1)] (A_2/A_1)_0 - 1} = w_I t, \quad (8)$$

где $(A_2/A_1)_0$ — отношение концентраций в момент $t = 0$.

Выводы

1. Получено и проинтегрировано уравнение состава смеси для совместного цепного превращения двух веществ, протекающего по схеме $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow$ неактивный продукт.

2. Для совместного цепного превращения двух веществ (A_1 и A_2) при линейном обрыве найдена зависимость (8) величины A_2/A_1 от времени

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Цепалов, Ж. физ. химии, 35, 1086, 1961.
 2. В. Ф. Цепалов, Ж. физ. химии 35, 1443
 3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
 4. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 322, 1944.
 5. E. H. de Butts, J. Amer. Chem. Soc., 72, 411, 1950.
-

KINETICS OF THE CHAIN REACTIONS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS.

III. TWO-COMPONENT SYSTEMS, INTEGRATION OF RATE AND COMPOSITION EQUATIONS.

V. F. Tsepalov (Moscow)

Summary

The equation for the composition of the mixture in the joint chain reaction of two substances proceeding according to the scheme:



has been derived and integrated. The time dependence of the concentration ratio A_2/A_1 has been found for the joint chain reaction of the two substances (A_1 and A_2) with linear termination.

СМЕЩЕНИЕ СОСТАВА АЗЕОТРОПОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТОЛУОЛ — ПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ

А. Г. Морачевский и В. Н. Колбина

К настоящему времени экспериментально исследовано смещение состава азеотропов при изменении температуры для нескольких десятков двойных систем. В подавляющем большинстве систем зависимость состава азеотропа от температуры оказывается линейной или очень близка к таковой. Это обстоятельство является существенным, так как в связи с ним заметно увеличивается возможность достаточно точного предсказания влияния температуры и давления на состав азеотропов. Только для систем толуол — *n*-бутиловый спирт, толуол — изопропиловый спирт и толуол — этиловый спирт по данным работы [1] температурная зависимость состава азеотропов значительно отличается от линейной. Отчасти с целью проверки этих данных нами было предпринято экспериментальное исследование смещения составов азеотропов, образуемых толуолом с метиловым, этиловым, изопропиловым, *n*-пропиловым, изобутиловым и *n*-бутиловым спиртами.

Экспериментальная часть

Реактивы подвергались тщательной предварительной очистке. Значения плотности d_4^{20} и показателя преломления n_D^{20} использованных в работе реактивов приведены в табл. 1.

Для анализа использовалась рефрактометрическая методика. Для всех систем была установлена зависимость показателя преломления от состава раствора. Благодаря большой разнице значений n_D^{20} для толуола и спиртов определение состава анализируемых растворов выполнялось с высокой точностью; ошибка определения лежит в пределах $\pm 0,1\%$.

Определение состава азеотропов при различных значениях давления и температуры проводилось в результате ректификационных опытов на колонке эффективною около 15 тарелок. Для каждого значения давления состав азеотропа определялся в двух опытах. В одном опыте раствор в кубе колонки содержал на несколько процентов больше одного из компонентов, чем в предполагаемом составе азеотропа; в другом опыте, наоборот, на несколько процентов меньше. Если в результате обоих опытов из

головки колонки отбирались фракции одинакового состава, то состав азеотропа при данном давлении считался установленным. Постоянство давления в ходе опыта обеспечивалось ртутным маностатом с точностью ± 1 мм рт. ст., температура кипения азеотропа измерялась нормальным термометром, помещенным в головке колонки.

Данные о составах азеотропов при различных значениях температуры и давления для исследованных двойных систем приведены в табл. 2.

Для всех систем установленные нами составы азеотропов для давления 760 мм рт. ст. отличаются от приведенных в справочнике Хорсли [2] на 1—2%. Поскольку в настоящей работе использовались реактивы вы-

Таблица 1

Вещество	d_4^{20}	n_D^{20}
Толуол	0,8666	1,4970
Метиловый спирт	0,7913	1,3289
Этиловый спирт	0,7898	1,3615
<i>n</i> -Пропиловый спирт	0,8036	1,3852
Изопропиловый спирт	0,7850	1,3773
<i>n</i> -Бутиловый спирт	0,8098	1,3992
Изобутиловый спирт	0,8018	1,3959

сокого качества, методика анализа была простой и точной и азеотропные смеси выделялись на ректификационной колонке, полагаем, что наши данные более точны, чем имеющиеся в литературе.

Обсуждение результатов

Как указывалось выше, по данным работы [1] в некоторых из систем толуол — предельные спирты зависимость состава азеотропа от температуры значительно отличается от линейной. Судя по нашим результатам, приведенным в табл. 2, для всех исследованных систем эта зависимость оказывается практически линейной. В качестве примера на рис. 1 изображены данные для систем толуол — *n*-пропиловый спирт и толуол — изобутиловый спирт. Для других систем линейность зависимости состава азеотропа от температуры соблюдается с такой же степенью точности. На рис. 2 и 3 приведены наши данные о составах азеотропов в системах толуол — *n*-бутиловый спирт и толуол — этиловый спирт в сравнении с данными [1]. Для системы толуол — этиловый спирт указаны также составы азеотропов, определенные из данных о равновесии раствор — пар различных авторов [3—5]. Как видно из рисунков, расхождения результатов значительно превышают возможную ошибку опыта в нашей работе. Расхождения такого же порядка имеют место и для азеотропа в системе толуол — изопропиловый спирт. Наши данные о составах азеотропов получены для значительно меньшего интервала температуры, чем в работе [1], однако для сравнимого интервала расхождения настолько определены, что есть основания считать результаты работы [1] ошибоч-

Таблица 2

Система	Давление, мм рт. ст.	Температура кипения азеотропа, °C	Мол. % толуола в азеотропе
Толуол — метиловый спирт	760	63,5	11,8
	708	62,0	12,0
	613	58,0	12,2
	512	53,5	12,5
	412	48,0	13,0
Толуол — этиловый спирт	760	77,0	18,2
	710	75,0	18,7
	610	71,0	19,8
	510	66,5	20,9
	412	61,5	22,2
Толуол — <i>n</i> -пропиловый спирт	760	92,5	38,4
	710	90,5	39,3
	612	86,0	41,2
	513	82,0	42,9
	413	75,5	45,2
Толуол — изопропиловый спирт	760	81,5	16,3
	712	79,0	17,1
	611	75,5	18,8
	513	71,0	20,5
	411	65,6	22,6
Толуол — <i>n</i> -бутиловый спирт	759	105,5	67,4
	710	102,5	68,4
	610	98,0	69,9
	510	92,5	71,8
	409	86,0	73,4
Толуол — изобутиловый спирт	758	100,5	51,3
	709	98,0	52,2
	609	94,0	53,9
	509	89,0	56,6
	409	82,5	59,2

ными *. Системы толуол — предельные спирты были единственными из числа экспериментально исследованных, для которых была установлена нелинейная зависимость состава азеотропа от температуры; эти данные оказались неверными, в связи с чем можно сделать вывод, что линейный

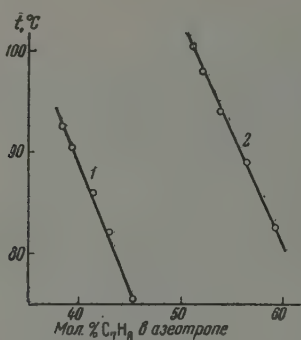


Рис. 1

Рис. 1. Смещение состава азеотропов в системах: 1 — толуол — *n*-пропиловый спирт и 2 — толуол — изобутиловый спирт

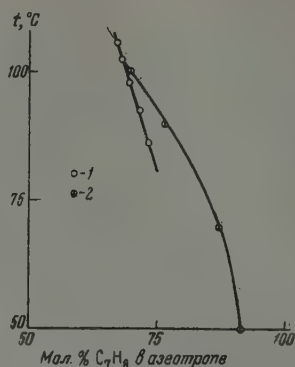


Рис. 2

Рис. 2. Смещение состава азеотропа в системе толуол — *n*-бутиловый спирт: 1 — наши данные; 2 — работа [4]

характер зависимости состава бинарных азеотропов от температуры является весьма общей закономерностью, во всяком случае, для интервала температур в несколько десятков градусов.

Смещение состава бинарного азеотропа при изменении температуры и давления может быть рассчитано по термодинамическому уравнению с достаточно высокой точностью, если для двойной системы известны данные о равновесии жидкости — пар (для изобарических или изотермических условий) и данные о парциальных молярных теплотах испарения компонентов [6].

Для всех интересующих нас систем, кроме системы толуол — *n*-бутиловый спирт, данные о равновесии жидкость — пар имеются в литературе:

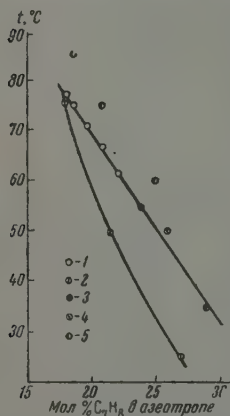


Рис. 3. Составы азеотропа в системе толуол — этиловый спирт: 1 — наши данные; 2 — работа [1]; 3 — работа [3]; 4 — работа [4]; 5 — работа [5]

для системы толуол — *n*-пропиловый спирт — в работе [7], для остальных систем данные собраны в [8]. Экспериментальные данные о теплотах смешения, на основании которых можно было бы вычислить парциальные теплоты испарения компонентов из азеотропных смесей, известны только

* Авторы использовали своеобразный вариант методики струи и инертного газа, по-видимому, непригодный для исследования смещения состава азеотропов.

для системы толуол — этиловый спирт [3, 9]. В связи с этим, с целью определения парциальных молярных теплот испарения компонентов,

Таблица 3*

Азеотроп в системе	$L_{\text{толуола}}$	$L_{\text{спирта}}$	Q
Толуол — метиловый спирт	7100	8400	8250
Толуол — этиловый спирт	7200	9400	9000
Толуол — <i>n</i> -пропиловый спирт	7500	9900	9000
Толуол — изопропиловый спирт	6800	9300	8900
Толуол — изобутиловый спирт	7500	9800	8600

* Данные о теплотах испарения азеотропных растворов в системах толуол — спирты имеются в работе [10], специально посвященной исследованию теплот испарения азеотропов. Для азеотропов толуола с метиловым, этиловым и пропиловым спиртами данные работы [10] совпадают с нашими. Для азеотропов толуола с изопропиловыми и изобутиловыми спиртами результаты расходятся на величины порядка 1000 кал/моль.

мы провели серию опытов по определению при различных значениях давления состава пара и температуры кипения для растворов, близких по составу к соответствующим азеотропным смесям. По результатам этих опытов, на основании зависимости от температуры парциальных давлений компонентов для растворов постоянного состава, были рассчитаны значения парциальных молярных теплот испарения компонентов L и теплот испарения азеотропных смесей Q . Эти данные приведены в табл. 3 (величины теплот выражены в кал/моль).

В табл. 4 сравниваются величины $(dx/dT)_{\text{аз}}$, определенные из прямых опытов по определению смещения составов азеотропов (табл. 2), и найденные в результате расчета на основании полученных значений парциальных молярных теплот испарения компонентов и имеющихся данных о равновесии жидкость — пар в системах толуол — спирты.

Как видно из табл. 4, согласие экспериментальных и расчетных значений производной $(dx/dT)_{\text{аз}}$ вполне удовлетворительное, что является подтверждением достоверности полученных результатов.

Авторы благодарят проф. А. В. Сторонкина за внимание в работе.

Выводы

1. Определены составы азеотропов при различных значениях температуры и давления для двойных систем толуол — метиловый спирт, толуол — этиловый спирт, толуол — *n*-пропиловый спирт, толуол — изопропиловый спирт, толуол — *n*-бутиловый спирт и толуол — изобутиловый спирт.

2. Во всех исследованных системах зависимость состава азеотропа от температуры является линейной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robinson, Wright, Bennet, J. Phys. Chem., **36**, 658, 1932.
2. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, М., 1951.
3. С. В. Kretschmer, R. Wiebe, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1793, 1949.
4. Lehfeld, Phyl. Mag., **46**, 59, 1898.
5. W. A. Wright, J. Phys. Chem., **37**, 233, 1933.
6. А. В. Стронкин, А. Г. Морачевский, Ж. физ. химии, **31**, 42, 1957.
7. B. Lu, Canad. J. Technol., **34**, 468, 1957.
8. В. Б. Коган, В. М. Фридман, Справочник по равновесию между жидкостью и паром, Л.—М., 1957.
9. W. Schulze, Z. phys. Chem., 197, 105, 1951.
10. W. Swietoslawski, A. Zielenkiewicz, Bull. Acad. polon sci., Cl. III, **6**, 141, 1958.

SHIFT IN AZEOTROPE COMPOSITION WITH CHANGE OF TEMPERATURE
AND PRESSURE IN BINARY SYSTEMS OF TOLUENE — SATURATED
ALCOHOLS

A. G. Morachevskii and V. N. Kolbina (Leningrad)

S u m m a r y

The azeotrope composition at various temperatures and pressures has been determined for the binary systems: toluene — methyl alcohol, toluene — ethyl alcohol, toluene — isopropyl alcohol, toluene — n-propyl alcohol, toluene — isobutyl alcohol and toluene-n-butyl alcohol. A linear relation between azeotrope composition and temperature has been revealed for the above systems. According to the experimental data this relation is evidently of a general character.

КИНЕТИКА КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ UO_2^{2+}

Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэн

Изучению механизма восстановления урана на капельном ртутном электроде посвящен ряд исследований [1—9].

Для изучения кинетики восстановления уранил-иона и окисления продуктов электролиза его растворов на капельном ртутном электроде была использована осциллографическая полярография.

Экспериментальная часть

Осциллограммы на ртутном капельном электроде снимались на осциллографическом полярографе ГЕОХИ [10]. Ртуть предварительно подвергалась тщательной очистке и двукратной перегонке в вакууме. Потенциалы пика $\varphi_{\text{п}}$ и полупика $\varphi_{\text{п}/2}$ на осциллограммах находились по методу, описанному в [11], и их значения приведены относительно н. к. э. Потенциал ф капельного электрода определялся включением в цепь второго вспомогательного электрода (н. к. э.), а мгновенная разность потенциалов $\varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{всп}}$ измерялась при помощи электронной схемы, специально сконструированной для измерения равновесных э. д. с. [12]. Все опыты проводились в атмосфере водорода при 25°. Исходными реактивами служили трижды перегнанная HCl и солянокислый уранил, приготовленный из трижды перекристаллизованного азотнокислого уранила действием HCl при нагревании. Испытуемые растворы готовились на дважды перегнанной воде.

Катодные и анодные волны урана в 0,1 N HCl . Первая катодная волна UO_2^{2+} была получена при катодной поляризации системы электрод — раствор 0,1 N HCl , содержащий 10^{-3} M UO_2Cl_2 (рис. 1). Опыт проведен при скорости изменения потенциала $v = 3,41$ в/сек и однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. На ячейку накладывалось постоянное напряжение ($U_{\infty} = -0,01$ в) и пилообразное отрицательное напряжение ($U_{\sim} = 0,949$ в). Наибольший потенциал развертки значительно превышал потенциал пика UO_2^{2+} и был равен $-0,939$ в. Нижняя прямая — нулевая линия. Средняя кривая отвечает току фона: 0,1 N HCl . На верхней кривой к току фона добавляется волна UO_2^{2+} , $\varphi_{\text{п}}^{\text{I}} = -0,230$ в; $\varphi_{\text{п}/2}^{\text{I}} = -0,182$ в; $\varphi_{\text{п}/2} - \varphi_{\text{п}} = 0,048$ в. Полученная разность между потенциалами пика и полупика близка к теоретическому значению 0,057 в для обратимой реакции с участием одного электрона [13].

Максимальный ток $I_{\text{п}}$ первой катодной волны уранил-иона равен 12,75 $\mu\text{а}$. Конец развертки рис. 1 показывает начало второй волны урана.

Осциллограмма на рис. 2 также получена при катодной поляризации ($U_{\infty} = -0,4$ в и $U_{\sim} = 0,949$ в) для той же концентрации уранил-иона, что и рис. 1. Линейно изменяющееся напряжение меняется от $-0,4$ до $-1,349$ в. На этом рисунке, снятом при $v = 3,41$ в/сек и однократной развертке с задержкой после отрыва предыдущей капли в 9,4 сек., сопоставляются: ток фона 0,1 N HCl — средняя кривая и ток раствора, содержащего UO_2^{2+} , — верхняя кривая. Нижняя прямая — нулевая линия. На кривой ток — потенциал проявилась вторая отчетливая волна урана.

высота которой точно в два раза больше первой волны UO_2^{2+} : $I_{\Pi} = 25,19 \mu\text{a}$; $\Phi_{\Pi}^{\text{II}} = -0,954 \text{ в}$; $\Phi_{\Pi/2}^{\text{II}} = -0,872 \text{ в}$; $\Phi_{\Pi/2}^{\text{II}} - \Phi_{\Pi}^{\text{II}} = -0,082 \text{ в}$.

Осциллограммы на рис. 1 и 2 хорошо согласуются с полярографическими данными, полученными другими исследователями [2—6].

Экспериментальные данные, полученные для первой волны UO_2^{2+} , сопоставлялись с вычисленными по уравнению Рэндлса [14] для обратимого

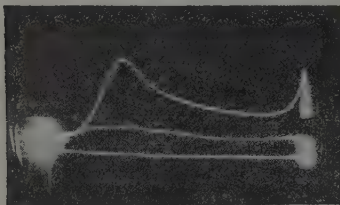


Рис. 1. Осциллограмма восстановления уранил-ионов в 0,1 N HCl. Первый пик $U_{\sim} = 0,01 \text{ в}$; $U_{\sim} = 0,949 \text{ в}$

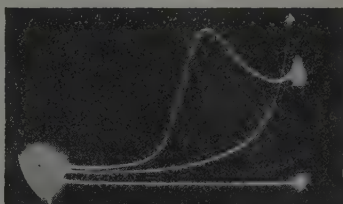


Рис. 2. Осциллограмма восстановления уранил-ионов в 0,1 N HCl. Второй пик $U_{\sim} = -0,4 \text{ в}$; $U_{\sim} = 0,949 \text{ в}$

мого процесса и по формулам (8) и (14) в [15]. Коэффициент диффузии $D_{\text{UO}_2^{2+}}$ в 0,1 N HCl определялся дифракционным микрометодом [16] и был равен $4,92 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ($C_0 = 10^{-6} \text{ моль/мл}$; S (площадь электрода) $= 0,0109 \text{ см}^2$ и $\Phi - \Phi_{\Pi} = 0,3 \text{ в}$).

По уравнению Рэндлса I_{Π} оказался равным $12,26 \mu\text{a}$, что хорошо совпадает с экспериментальным значением $12,75 \mu\text{a}$. Найденное значение тока ($4,59 \mu\text{a}$) на нисходящей ветви первой катодной волны урана на расстоянии 0,3 в от пика (рис. 1) отклоняется на 8% от вычисленного по уравнению (8) в [15]. $I_{0,30} = 4,24 \mu\text{a}$.

Отношение экспериментального значения тока в максимуме полярографической волны к току на падающей ветви на расстоянии 0,3 в от пика равно 2,78 против теоретического значения 2,89. Отклонение между этими данными составляет не более 4%.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с вычисленными по уравнениям (8) и (14) в [15] в согласии с литературными данными показывает, что первая стадия восстановления уранил-иона протекает обратимо.

В 0,1 N HCl скорость реакции диспропорционирования ионов UO_2^{2+} , образованных в результате электролиза, еще невелика, концентрация UO_2^{2+} в этой среде устойчива [4] (см. ниже). Вследствие того, что пик второй волны UO_2^{2+} более чем на 0,7 в отрицательнее первого, вторую стадию восстановления урана можно рассматривать изолированно. Найденное значение тока пика второй волны урана $25,19 \mu\text{a}$ (рис. 2) составляет только 73,27% от вычисленного по уравнению Рэндлса для обратимой реакции с участием двух электронов ($34,38 \mu\text{a}$). Отношение максимального тока в максимуме полярографической волны к току падающей ветви на расстоянии 0,2 в от пика второй волны равно 2,45 вместо теоретического значения 3,38 для обратимого электродного процесса (рис. 2). Разность между потенциалами полупика и пика второй волны (0,082 в) значительно отличается от теоретического значения для обратимого процесса 0,057/2 в. Приведенные данные для второго пика урана в согласии с литературными данными показывают, что вторая стадия определяется процессом необратимого восстановления ионов UO_2^{2+} в UO^+ .

На осциллограмме рис. 3 показана первая анодная волна урана, полученная при анодной поляризации системы электрод—раствор 0,1 N HCl,

содержащий $10^{-3} M \text{UO}_2^{2+}$ ($U_- = -0,70$ в; положительное пилообразное напряжение $U_{\sim} = 0,949$ в; $v = 3,41$ в/сек). Напряжение развертки изменяется от $-0,7$ до $0,249$ в. Нижняя прямая — нулевая линия. Средняя кривая, отвечающая току фона $-0,1 N \text{HCl}$, пересекает анодную волну UO_2^{2+} . Рис. 3 снят при однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек. На кривой ток — потенциал проявилась отчет-

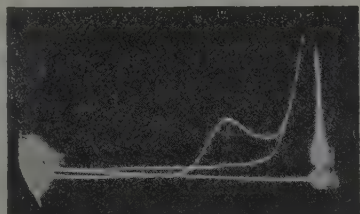


Рис. 3. Осциллограмма урана в $0,1 N \text{HCl}$. Анодная поляризация; $U_- = -0,7$ в; U_{\sim} изменяется от $-0,7$ до $0,249$ в. Первый анодный пик

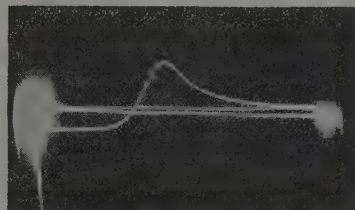


Рис. 4. Осциллограмма урана в $0,1 N \text{HCl}$. Анодная поляризация; $U_- = -1,2$ в; U_{\sim} изменяется от $-1,2$ до $-0,25$ в. Вторая анодная волна

ливая первая анодная волна UO_2^{2+} : $\varphi_{\text{п}} = -0,17$ в; $\varphi_{\text{п/2}} = -0,215$ в; $\varphi_{\text{п}}^{\text{I}} - \varphi_{\text{п/2}}^{\text{I}} = 0,045$ в. Анодный пик измерялся от кривой фона до максимума; катодный — от линии фона до перегиба кривой, практически совпадающего с нулевой линией, $I_{\text{п}}^{\text{I}} = 12,50 \mu\text{a}$.

На рис. 4 приведена вторая анодная волна урана, которая получена при $U_- = -1,2$ в, $U_{\sim} = 0,949$ в и $v = 3,41$ в/сек. U развертки изменяется от $-1,2$ до $-0,251$ в. На этой осциллограмме, снятой при однократной развертке с задержкой после отрыва капли в 9,4 сек., сопоставляются: ток фона $0,1N \text{HCl}$ (средняя линия) и ток раствора, содержащего $10^{-3} M \text{UO}_2^{2+}$ (верхняя линия). Нижняя прямая — нулевая линия. Кривая урана пересекает линию фона, и та часть кривой, которая находится ниже линии фона, вызвана восстановлением ионов четырехвалентного урана. Измерение анодного тока пика проводилось от кривой фона до максимума. Катодный ток этой же анодной волны измерялся от линии фона до перегиба кривой. $I_{\text{п}}$ второй анодной волны равен $11,37 \mu\text{a}$. $E_{\text{п}}^{\text{II}}$ анодного пика равен $-0,848$ в; $E_{\text{п/2}}^{\text{II}} = -0,902$ в; $E_{\text{п}}^{\text{II}} - E_{\text{п/2}}^{\text{II}} = 0,054$ в. Найденная разность между потенциалами пика и полупика для второй анодной волны совпадает с теоретическим значением $0,057$ в для обратимой реакции с участием одного электрона.

Отношение $I_{\text{п}}$ к току падающей ветви на расстоянии $0,3$ в от второго анодного пика равно $2,77$ против теоретического значения $2,90$ для обратимого процесса с участием одного электрона. Ток катодной части кривой составляет $2,55 \mu\text{a}$. Степень обратимости электродного процесса определялась для контроля также и по зависимости максимального тока урана от v при катодной и анодной поляризациях. Экспериментальные данные сопоставлялись с вычисленными по уравнению Рэндлса для обратимого процесса и по уравнению Делакэ для полностью необратимого процесса [17].

Данные о влиянии скорости изменения потенциала на $I_{\text{п}}$ первой и второй волн урана в $0,1 N \text{HCl}$ сведены в табл. 1. Катодная поляризация проводилась для первой и второй стадий электродного процесса соответственно при $U_- = 0,01$ в, $U_{\sim} = -0,4$ в и отрицательном пилообразном напряжении $U_{\sim} = 0,949$ в. Анодная поляризация того же раствора для

тех же стадий электрохимического процесса урана осуществлялась соответственно при $U_- = -0,70$ в, $U_- = -1,20$ в и положительном пилообразном напряжении $U_+ = 0,949$ в. Для вычисления максимального тока второй волны урана по уравнению Делахея необходимо знать барьерный коэффициент α . Он находился из формулы (14) в [15]. Воспользовавшись значением $I_{II}/I_{0,2}$, полученным на осциллограмме рис. 2, найдем $\alpha = 0,44$.

Таблица 1

Влияние скорости изменения потенциала на I_{II} первой и второй волн урана в 0,1 N HCl при 25°

v, в/сек	Найдено для первой катодной волны урана I_{II} , μ а	Найдено для первой анодной волны урана I_{II} , μ а	Вычислен ток пика по ур-ю Рэндлса ($n=1$) I_{II} , μ а	Найдено для второй катодной волны урана I_{II} , μ а	Вычислено для 2-й катодной волны урана ($n=2$)		Найдено для второй анодной волны урана I_{II} , μ а
					по ур-ю Делахея I_{II} , μ а	по ур-ю Рэндлса I_{II} , μ а	
2,45	10,76	10,24	10,30	21,08	21,39	29,76	10,02
3,41	12,75	12,50	12,26	24,99	25,24	34,38	11,37
6,23	17,85	17,34	16,43	33,09	34,12	46,47	16,58

Из данных табл. 1 следует, что катодный и анодный пики первой волны урана отвечают обратимому процессу, так как экспериментальные значения I_{II} удовлетворительно согласуются с вычисленными по уравнению Рэндлса. Для второй катодной волны урана наблюдается значительное отклонение экспериментальных данных от I_{II} по Рэндлсу. При средних скоростях изменения потенциала значения максимального тока хорошо совпадают с вычисленными по Делахею (до 6,23 в/сек). Это свидетельствует, что в 0,1 N HCl скорость реакции диспропорционирования UO_2^+ незначительна.

Значение α , определенное по формуле (14) в [15], подтверждается выражением [13]: $\alpha = (0,90 I_{необр}/I_{обр})^2$, по которому барьерный коэффициент для второй стадии восстановления урана близок к 0,43.

Совпадение полученных значений максимального тока для второй анодной волны с вычисленными по Рэндлсу указывает на то, что этот процесс обратим и вызван окислением U^{III} в U^{IV} .

Установлено, что при больших скоростях изменения потенциала (выше 10 в/сек) экспериментально измеренные токи электрохимической реакции для многих ионов (например, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , UO_2^{2+} и т. д.) оказываются в области восходящего участка и пика осциллограммы ниже теоретически вычисленных. Причина такого расхождения еще не получила полного объяснения и в настоящее время этот эффект подвергается специальному исследованию.

Константа скорости прямого электродного процесса $k_{f,n}^0$ при 25° для второй ступени восстановления урана вычислялась по кинетическому уравнению, выведенному недавно [18] для необратимого процесса. Свободная энергия активации для прямого ΔG_f электродного процесса вычислялась по формуле в [19]. Наименьшее расстояние r , на которое может приблизиться UO_2^{2+} к поверхности ртути, было определено из значения $D_{UO_2^{2+}}$ в 0,1 N HCl и оказалось равным $4,4 \cdot 10^{-8}$ см [20]. Все значения потенциалов в формулах для расчета констант и свободной энергии активации выражаются относительно н. в. э. Результаты вычисления сведены в табл. 2.

Влияние концентрации HCl на максимальные токи волн урана. Были поставлены опыты по изучению влияния

различных концентраций HCl на $I_{\text{п}}$ первой и второй волн урана. Результаты исследования сведены в табл. 3.

На примере изучения влияния кислотности среды на токи пиков волн урана Я. П. Гохштейном показана возможность использования осциллографической полярографии для количественного изучения кинетики электрохимических процессов в условиях, когда они сопровождаются относительно интенсивной каталитической реакцией в растворе. Для таких процессов электрохимический ток складывается из двух составляющих—тока, который протекал бы в отсутствие каталитического процесса, и изменения тока, вызванного каталитическим процессом. Известно, что вторая каталитическая составляющая убывает с уменьшением времени электролиза. Это происходит по двум причинам: 1) с уменьшением времени электролиза в приэлектродном слое образуется меньше продукта, являющегося исходным для химической реакции; 2) за меньшее время меньшая часть этого продукта вступает в химическую реакцию. Наоборот, первая составляющая тем больше, чем меньше время электролиза, так как при этом меньше убыль в приэлектродном слое вещества, являющегося исходным для электрохимической реакции, и больше градиент его концентрации.

Таблица 2

Константы скорости и свободные энергии активации для второй стадии восстановления урана в 0.1 N HCl 25°

τ , в/сек	$I_{\text{п}}$ второй катодной волны, μ	$k_{f,h}^0 \cdot 10^{12}$, см/сек	ΔG_f^* , ккал/моль
3,41	—0,708	15,08	99,60
6,23	—0,752	4,46	102,65
12,65	—0,798	1,33	105,73

* Некоторое изменение ΔG_f^* с v связано с погрешностью опыта, которая возрастает при больших v .

Таблица 3

Влияние концентрации HCl на максимальные токи волн урана

($c_0 = 10^{-6}$ м/мл; $S = 0,0109$ см²; $v = 3,41$ в/сек; однократная развертка; задержка импульса напряжения после отрыва капли 9,4 сек.)

Кон- центра- ция HCl , моль/л	Катодная поляриза- ция		Анодная поляриза- ция	Кон- цен- трация HCl , моль/л	Катодная поляри- зация		Анодная поляри- зация
	первая ка- тодная волна $\varphi = -0,01$ в; $I_{\text{п}}, \mu\text{a}$	вторая ка- тодная волна $\varphi = -0,4$ в; $I_{\text{п}}, \mu\text{a}$			первая ка- тодная волна $\varphi = 0,01$ в; $I_{\text{п}}, \mu\text{a}$	вторая ка- тодная волна $\varphi = 0,4$ в; $I_{\text{п}}, \mu\text{a}$	
0,01	12,4	24,5	12,0	1,00	10,2	14,2	5,0
0,10	12,7	25,0	12,5	2,00	12,0	13,3	2,2
0,50	11,2	20,9	10,2	4,00	15,2	9,8	1,2

Таким образом, изменяя продолжительность опыта, можно в определенных условиях добиться значительного превосходства первой составляющей над второй. Это позволило воспользоваться малой длительностью электролиза в осциллографической полярографии (время съемки волны от ее начала до максимума при средних v имеет порядок 0,01 сек.) для того, чтобы как можно более полно исключить влияние каталитического процесса на ток и получить по восходящей ветви полярограммы данные для расчета кинетики собственно электрохимического процесса. Так, при различных концентрациях HCl (вплоть до 1 N) рассчитан процесс $\text{UO}_2^{2+} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$, сопровождающийся диспропорционированием ионов UO_2^+ . Найдено, что в 1 N HCl этот процесс несколько отклоняется от обратимого, ($k_{f,h}^0 = 2,14 \cdot 10^{-2}$ см/сек и $\Delta G_f^* = 40,77$ ккал/моль). Несмотря на относительно высокую концентрацию HCl и связанную с этим большую скорость диспропорционирования, в данном случае удалось благодаря малой дли-

тельности электролиза значительно снизить каталитическую составляющую. На это указывает то, что при переходе от слабокислой среды к 1 N HCl максимальный ток первой катодной волны уранил-иона не увеличивается. Для тех же условий в обычной полярографии из-за большой длительности электролиза (секунды) каталитическая компонента велика и приводит к существенному повышению общего тока.

В табл. 3 указаны потенциалы предэлектролиза $\varphi_{\text{пред}}$, предшествовавшего съемке волн (номера волн выбраны в соответствии с порядком стадий восстановления UO_2^{2+}). Продуктом предэлектролиза при съемке второй катодной и первой анодной волн является UO_2^+ . Вследствие большой длительности предэлектролиза (9,4 сек.) здесь заметно влияние реакции диспропорционирования UO_2^{+i} , которая усиливается с увеличением кислотности и приводит к значительной убыли UO_2^+ в приэлектродном слое. Количество UO_2^+ в приэлектродном слое уменьшается еще за счет того, что с увеличением кислотности приобретает заметную скорость восстановление U (VI) до U (IV). При увеличении концентрации HCl эти обстоятельства приводят к уменьшению второй катодной и первой анодной волн урана.

Выводы

1. Изучен механизм восстановления уранил-иона и окисления продуктов электролиза его растворов на капельном ртутном электроде в HCl различной концентрации.

2. Катодный и анодный пики первой волны урана обратимы в 0,1 N HCl. Вторая катодная волна необратима. Второй анодный пик вызван окислением UO^+ до UO^{2+} .

3. На примере процесса $\text{UO}_2^{2+} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$, сопровождающегося реакцией диспропорционирования UO_2^+ , впервые показана возможность использования осциллографической полярографии для изучения кинетики собственно электрохимических процессов в условиях, когда они сопровождаются относительно интенсивной каталитической реакцией в растворе. Такой возможности благоприятствует малая длительность электролиза и связанная с этим небольшая в указанном случае степень развития химической реакции, продукты которой, реагируя на электроде, дают каталитическую составляющую тока. Путем сокращения длительности электролиза можно сильно ослабить каталитическую составляющую тока и получить данные для непосредственного расчета электрохимического процесса.

Академия наук СССР
Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила
23. X. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Негасуменко, Trans. Faraday Soc., 24, 267, 1928.
2. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1484, 1945; 68, 1175, 1946; 69, 446, 1947.
3. E. S. Kritchewsky, J. C. Hindman, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2096, 1949.
4. M. H. Kern, E. F. Orlenman, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2102, 1949; 75, 3058, 1953.
5. H. G. Heald, Nature, 157, 225, 1946; Trans. Faraday Soc., 45, 1, 1949.
6. K. A. Kraus, F. Nelson, G. L. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2510, 1949.
7. Аналитическая химия урана и тория. Под редакцией К. Родден. Изд. иностр. лит., 1956, 288.
8. А. П. Ратнер и П. И. Чайкин, Сб. работ по радиохимии, Изд-во Ленингр. ун-та, 75, 1955.
9. Г. С. Тюриков, К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. Физ. химии, 32, 1490, 1958.

10. Я. П. Гохштейн, С. В. Кузьмин, А. Ф. Волков, В. А. Янчевский, Бюл. фл. Всесоюз. ин-та научн. и техн. информации, тема № 39, № II—58—172/15, 1958. Заводск. лаборатория, 25, 1008, 1959.
11. А. Я. Гохштейн, Ж. аналит. химии, 14, 485, 1959.
12. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 34, 1138, 1960.
13. Н. Matsuda, Y. Aya бе, Z. Elektrochem., 59, 494, 1955.
14. J. E. V. Randles, Trans. Faraday Soc., 44, 327, 1948.
15. Я. П. Гохштейн, Докл. АН СССР, 126, 598, 1959; Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Докл. АН СССР, 128, 985, 1959; Y. P. Gokhshtein, A. Y. Gokhshtein, Second international congress of polarography, Cambridge, England, August, 1959; Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Доклад на совещании по полярографическому методу анализа в Кишиневе; Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Ж. физ. химии, 34, 1654, 1960.
16. Гао Цай-шэн, Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 35, 404, 1961.
17. P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1190, 1953.
18. А. Я. Гохштейн, Я. П. Гохштейн, Докл. АН СССР, 131, 601, 1960.
19. Я. П. Гохштейн, Л. А. Генкина, А. М. Демкин, Ж. физ. химии, 34, 2308, 1960.
20. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под редакцией Дж. Бокриса. Изд. иностр. лит., М., 1958.

KINETICS OF THE CATHODIC AND ANODIC POLARIZATION OF A HYDROCHLORIC ACID SOLUTION OF UO_2^{2+}

Ya. P. Gokhshtein, Gao Tsai-shen (Moscow)

Summary

The oxidation — reduction processes $\text{UO}_2^{2+} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$; $\text{UO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{UO}^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2^{2+} + e \rightleftharpoons \text{UO}^+$ on a mercury electrode are discussed. The cathodic and anodic waves of the first stage are reversible at moderate rates of change of potential. The second anodic waves correspond to the oxidation reaction $\text{UO}^+ \rightarrow \text{UO}^{2+}$ and maintain their reversible character even at high rates of potential change. Disproportionation becomes important at HCl concentrations exceeding 1N. The rate constants and free energies of the processes have been calculated.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

А. Е. Луцкий, В. Т. Алексеева и Б. П. Кондратенко

Закономерности изменения дипольных моментов μ молекул дизамененных состава C_6H_4XY , где X — электронодонорная, а Y — электроноакцепторная функциональные группы, подвергались неоднократному рассмотрению. Для многих соединений, у которых X и Y — электроноакцепторные группы с высоким групповым моментом, отсутствуют данные по определению μ . В связи с этим были определены значения μ в бензольном и диоксановом растворах *о*-, *м*- и *п*-нитробензальдегидов, нитроацетофенонов, нитробензойных кислот и этиловых эфиров последних.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка веществ и растворителей, а также методика измерения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{1,2}$ и плотности $\rho_{1,2}$ растворов, как и результаты измерения $\epsilon_{1,2}$ и $\rho_{1,2}$, приведены в [1, 2]; рассчитанные значения молярной поляризации при бесконечном разбавлении P_{200} , суммы атомной и электронной поляризации $P_{э+а}$ и значения μ (в D) даны в табл. 1. Расчет значения μ по формуле $\mu(D) = 0,22 (P_{200} - P_{э+а})^{1/2}$ производился для $P_a = 0,05 P_0$ и, учитывая данные для *п*-динитро-, *п*-диаминно- и *п*-нитроцианобензолов [3], для $P_a = 0,20 P_0$. Полученные значения моментов для некоторых из изученных веществ удовлетворительно согласуются с известными ранее.

В табл. 1 приведены также рассчитанные значения «идеальных» моментов (т. е. без учета какого-либо взаимодействия функциональных групп) по формулам для свободного вращения групп [4]:

$$\mu_{св.вр} = [\mu_1^2 + \mu_2^2 \pm 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \omega_{1,2}]^{1/2} \quad (1)$$

и с предельными азимутальными углами между нормальными компонентами моментов отдельных групп [5]:

$$\mu_{ас}^2 = [\mu_1 \cos \theta_1 - \mu_2 \cos \theta_2]^2 + \mu_1^2 \sin^2 \theta_1 + \mu_2^2 \sin^2 \theta_2 + 2\mu_1\mu_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \chi. \quad (2)$$

При этом углы наклона моментов CNO -, $COCH_3$ -, $COOC_2H_5$ -групп к C_{sp} — C -связи, рассчитанные из значений μ *п*- $C_6H_4X_2$ (X — указанные группы), оказались равными соответственно 34, 42 и 62°; для CNO принятый угол согласуется и с рассчитанным из данных для μ *п*-метил- и *п*-фторбензальдегидов, а также из момента самого бензальдегида при принятии разумного угла наклона момента $C=O$ -группы к проекции C_{sp} — C -связи (55°) и учете индуцируемого (в бензольном кольце) момента $\mu_{инд}$ и момента μ сопряжения $\mu_{сопр}$ этой группы. Для $COOH$ -группы был принят угол 74°, рассчитанный из момента *п*-фторбензойной кислоты. Сравнение моментов наблюдаемых $\mu_{набл}$ и «идеальных» показывает, что даже при учете повышенного значения P_a у параизомеров всегда $\mu_{набл} > \mu_{св.вр}$, а у *мета* и особенно *орто*, наоборот, $\mu_{набл} < \mu_{св.вр}$; у *мета*изо-

меров $\mu_{\text{набл}}$ близок по значению к среднему $\mu_{\text{аз}}$ — из рассчитанных для конфигураций с $\chi = 0^\circ$ и $\chi = 180^\circ$, а у ортоизомеров — к значению $\mu_{\text{аз}}$ для конфигурации с $\chi = 180^\circ$. Эти соотношения могут быть объяснены влиянием на μ взаимодействия функциональных групп друг с другом и в первую очередь индуктивного сопряжения и стерического.

Компоненты μ_x и μ_y моментов (табл. 2), индуцируемых одной функциональной группой в другой, рассчитывались по [6]:

$$\mu_x = \frac{\mu_A}{r^3} \left(\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_A} \right) (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3)$$

$$\mu_y = \frac{\mu_A}{r^3} \left(\frac{\epsilon_B + 2}{3\epsilon_A} \right) 3 \cos \theta \sin \theta.$$

При этом диэлектрические проницаемости поляризуемой группы ϵ_B и среды между нею и полярной группой ϵ_A приняты условно равными друг другу и диэлектрической проницаемости бензола (2,27); центры диполей располагались для нитрогруппы на ядре атома азота, для карбонильной группы — на месте контакта атомов углерода и кислорода, т.е. на расстоянии 0,67 Å от ядра атома углерода; поляризуемости α и значения μ принимались равными соответственно для нитрогруппы: $3,64 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ и 4,01 D; для СНО-группы: $2,95 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ и 2,96 D. Рассчитанные значения r — расстояний между центрами поляризации и диполя, и $\theta_{\text{НО}_2}$ и $\theta_{\text{СНО}}$ — углов между линией, соединяющей ядра, и направлением диполя, приведены в табл. 2. Очевидно, влиянием $\mu_{\text{инд}}$ в случае мета- и параизомеров можно пренебречь, а у ортоизомеров снижение μ , вызываемое $\mu_{\text{инд}}$, значительно ниже разницы $\mu_{\text{св.вр}}$ — $\mu_{\text{набл.}}$

У дизамещенных с функциональными группами того же эффекта сопряжения с π -электронной системой ароматического кольца вследствие взаим-

Таблица 1

Дипольные моменты μ (в D) замещенных нитробензола

C ₆ H ₅ NO ₂ (1)Y	Γ ₂₀₀	P ₃ + α при P _A		μ · 10 ¹⁸		μ · 10 ¹⁸ по литературным данным и бензоле (диоксане)	Δμ _{бензол}	μ · 10 ¹⁸ «идеальное»		Δμ	P _{набл.}	P _{св.вр.}				
		бензол	диоксан	бензол	диоксан			P _A = 0,05 P _B	P _A = 0,20 P _B							
													0,05 P _B	0,20 P _B	χ = 0°	χ = 180°
2-CHO	449,2	434,2	42,9	4,26	4,23	4,30	-0,09	5,86	4,80	1,60	—	1,63				
3-CHO	270,9	281,5	42,9	3,32	3,27	3,28	+0,07	3,85	4,89	0,53	—	0,58				
4-CHO	169,9	189,0	42,9	2,47	2,42	2,4; 2,41	-0,18	2,26	2,28	-0,21	—	-0,16				
2-COCH ₃	481,6	518,6	46,4	4,59	4,55	—	-0,18	5,74	4,43	4,26	—	4,19				
3-COCH ₃	341,1	345,6	46,4	3,57	3,53	—	-0,11	3,92	4,56	0,35	—	0,39				
4-COCH ₃	287,3	321,1	46,4	3,41	3,36	3,29 (30°)	-0,23	2,68	2,68	-0,73	—	-0,68				
2-COOH	345,8	386,9	43,7	3,82	3,78	—	-0,25	4,62	3,06	0,55	—	—				
3-COOH	297,5	393,4	43,7	3,50	3,46	—	-0,61	4,18	2,33	-0,07	—	—				
4-COOH	—	405,9	43,7	—	—	3,5; (4,02)	—	3,94	3,92	-0,24	—	—				
2-COOC ₂ H ₅	375,7	406,7	53,9	3,94	3,89	—	-0,18	4,77	3,43	0,83	—	0,88				
3-COOC ₂ H ₅	343,9	380,2	53,9	3,74	3,69	—	-0,22	4,01	2,23	0,27	—	0,32				
4-COOC ₂ H ₅	397,5	385,8	53,9	4,07	4,03	4,05	0,071	3,57	3,55	-0,50	—	-0,46				

ной конкуренции снижается $\mu_{\text{сопр}}$ групп и их групповой момент. Особенно заметно это должно проявиться у таких активных электроноакцепторных групп, как нитро- и карбонилсодержащие группы.

Таблица 2

 $\mu_{\text{инд}}$ нитробензальдегидов

Изомер	$r, \text{\AA}$	θ_{NO_2}	θ_{CHO}	μ_{xCHO}	μ_{xNO_2}	μ_{yCHO}	μ_{yNO_2}
<i>o</i> -	2,94	74°35'	79°25'	-0,23	-0,23	0,22	0,14
<i>m</i> -	5,30	41°39'	52°30'	+0,03	0,00	0,07	0,06
<i>p</i> -	6,32	4°20'	29°40'	+0,05	+0,03	0,00	0,02

Если предположить, что влияние указанной конкуренции при проявлении электроноакцепторных свойств рассматриваемых групп может быть суммарно выражено подавлением $\mu_{\text{сопр}}$ более слабой по эффекту группы (в данном случае — карбонилсодержащей), тогда μ для параизомеров может быть рассчитан по формуле

$$\mu_{\text{п}}^2 = \mu_1^2 + (\mu_2 - \mu_{\text{сопр}, 2})^2 - 2\mu_1 (\mu_2 - \mu_{\text{сопр}, 2}) \cos \beta_1 \cos \beta'_2, \quad (4)$$

где β'_2 — угол наклона группового момента группы 2 без $\mu_{\text{сопр}}$. Рассчитанный по (4) момент паранитробензальдегида ($\mu_{\text{сопр}}$ и β'_2 для СНО-группы взяты из [7]) составляет 2,54 D при наблюдаемом 2,47 D. Если принять тот же угол и то же $\mu_{\text{сопр}}$ и для СОСН₃-группы, рассчитанный по (4) момент *p*-нитроацетофенона равен 3,21 D при наблюдаемом 3,41 D. Очевидно, наблюдаемые моменты параизомеров рассматриваемого типа соединений могут быть удовлетворительно объяснены снижением $\mu_{\text{сопр}}$ функциональных групп вследствие их взаимной конкуренции при проявлении эффекта сопряжения.

Вследствие стерического эффекта, оказываемого атомами хлора и брома в *o*-положении к нитрогруппе, последняя выходит из компланарности с кольцом, что вызывает уменьшение ее $\mu_{\text{сопр}}$ и снижение группового момента. Тем более, это следует ожидать в случае таких больших по размеру групп, как ацетильная и карбэтоксильная. Если предположить, что у *o*-ацетил- и *o*-карбэтоксилзамещенных нитробензола стерический эффект вызывает столь значительное снижение $\mu_{\text{сопр}}$, что групповой момент нитрогрупп оказывается равным групповому моменту у жирных нитросоединений (3,25 D), то окажется, что моменты, рассчитанные для указанных соединений по (4) (когда группой 2 является NO₂ и $\mu_2 = \mu_{\text{сопр}, 2} = 3,25 D$), равны соответственно 5,08 и 4,07 D. Более низкое значение $\mu_{\text{набл}}$, чем $\mu_{\text{расч}}$, следует ожидать в данном случае вследствие наложения эффекта торможения свободного вращения групп. Очевидно, эффект рассматриваемого типа играет роль и в случае *o*-нитробензойной кислоты, поскольку наблюдаемый момент (3,82 D) близок к рассчитанному при $\mu_{\text{NO}_2} = 3,25 D$ (4,01 D). Для *o*-нитробензальдегида предполагают [8] наличие внутримолекулярной водородной связи с участием водорода альдегидной группы. Однако момент, рассчитанный для такой конфигурации из моментов отдельных связей по [9] (3,38 D), оказывается на 0,9 D более низким, чем наблюдаемый. Наоборот, момент, рассчитанный при $\mu_{\text{NO}_2} = 3,25 D$ и свободном вращении групп по (1) (5,19 D), почти на 1 D больше наблюдаемого. По-видимому, функциональные группы у *o*-нитробензальдегида не находятся в одной плоскости друг с другом и с кольцом и колеблются около некоторого предпочтительного равновесного положения, при котором указанный выше азимутальный угол близок к 180°.

У всех исследованных соединений значение $\Delta\mu = \mu_d - \mu_b$ положительно и заметно по размеру. Причину этого следует, по-видимому, искать в эффекте ориентации молекул растворенного вещества к полярным группам молекул диоксана, вызывающей изменение углов наклона групповых моментов и некоторое торможение их вращения. Особенно значительно это $\Delta\mu$ у *m*- и *p*-нитробензойной кислоты. Это — общее явление для карбоновых кислот, поскольку в бензоле имеются частью и димеры с низким моментом. В связи с этим следует отметить некоторые особенности *o*-нитробензойной кислоты, обнаруживающей значительно меньшее, чем у изомеров, $\Delta\mu$ и рост μ (в диоксане) при переходе от кислоты к сложному эфиру (при снижении у *meta*).

Выводы

1. Определены значения дипольных моментов в бензоле и диоксане ряда дизамещенных бензола с активными электроноакцепторными функциональными группами.

2. В случае параизомеров конкуренция при проявлении функциональными группами их электроноакцепторных свойств вызывает заметное снижение их момента сопряжения.

3. Ацетильная, карбэтоксильная и, по-видимому, карбоксильная группы в *o*-положении к нитрогруппе вызывают заметное снижение момента сопряжения последней.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила
23. X. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Алексеева, Дис. Б-ка Харьковск. политехн. ин-та, 1961.
2. Б. П. Кондратенко, Дис. Б-ка Харьковск. политехн. ин-та, 1959.
3. J. Smith, Electric Dipole Moments, London, 1955, 210, 207, 211.
4. O. Fuchs, Z. phys. Chem., B14, 339, 1931.
5. K. Calderbank, R. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1462, 1949.
6. F. Frank, Proc. Roy. Soc., A152, 171, 1936.
7. D. Coomber, J. Partington, J. Chem. Soc., 1444, 1938.
8. S. Pinchas, Analyt. Chem., 27, 2, 1955.
9. A. Eucken, L. Meyer, Phys. Z., 30, 397, 1929.

DIPOLE MOMENTS OF DI-SUBSTITUTED BENZENES WITH ELECTRON-ACCEPTING FUNCTIONAL GROUPS

A. F. Lutskii, V. T. Alekseeva and B. P. Kondratenko (Khar'kov)

Summary

Dipole moments of *o*-, *m*-, and *p*-nitrobenzaldehydes, nitroacetophenones, and nitrobenzoic acids and their ethyl esters have been compared with the «ideal» values calculated according to Fuks and LeFevre. The effect on the molecular dipole moment of the moments induced in the groups, of group competition on manifestation of the conjugative effect and of the steric effect in *o*-isomers have been considered.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова

В предыдущих работах [1—2] были описаны опыты по исследованию электрохимического потенциала адсорбции различных газов на металлах при повышенных температурах. Исследования были выполнены методом измерения потенциала пористой металлической пленки в среде исследуемого газа с использованием специальных сортов стекла в качестве твердого электролита.

В настоящей работе описываются опыты по исследованию электрохимического потенциала при адсорбции азота, водорода и азотоводородной смеси на различных металлах, причем методика исследования в основном была сохранена прежняя.

Экспериментальная часть

Схема примененного в последних опытах измерительного устройства показана на рис. 1.

Опыты проводились применительно к реакции синтеза аммиака, которой был посвящен ряд исследований [3—7], в основном на железных катализаторах.

В наших опытах азот из баллона для очистки пропускался через силикагель, через две последовательные печи со свежевосстановленной медью для удаления следов сернистых загрязнений и кислорода (при 350°), через печь с медью, осажденной на силикагеле, для более тонкой очистки от кислорода (при 250°) через силикагель и затем через ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

Очистка азотоводородной смеси производилась на установке, аналогичной установке для очистки водорода [1], а затем на установке для очистки азота.

Опыты на железе. Опыты по адсорбции водорода, азота и азотоводородной смеси (75% водорода + 25% азота) были проведены на железе при 425°.

Сводные результаты этих опытов показаны на рис. 2. При этом оказалось, что в отличие от других исследованных газов азот адсорбируется на железе при значении потенциала положительнее воздушно-серебряного электрода сравнения приблизительно при 0,4 в. Однако опыты в случае азота на железе давали менее воспроизводимые значения потенциала, чем в случае других газов. Если обычная точность измерений составляла приблизительно ± 25 мв, то в случае азота на железе она составляла ± 150 мв.

По знаку потенциала можно было заключить, что адсорбция азота на железе связана с переходом электрона от железа к азоту. Возможно, что адсорбция происходит не в форме атомных, а в форме молекулярных ионов азота N_2^- .

Как видно из рис. 2, в стехиометрической азотоводородной смеси на железе измеряется не потенциал азота, а потенциал водорода. При этом водородный потенциал устанавливается даже лучше, чем в чистом водороде, что, возможно, связано с дополнительной активацией железа за счет адсорбции и десорбции азота. Возможно, однако, что дополнительный сдвиг потенциала в азотоводородной смеси происходит за счет донорных свойств образующегося аммиака.

По-видимому, количество адсорбированного азота на поверхности железа в присутствии водорода мало вследствие того, что азот адсорби-

руется со значительной энергией активации и затем быстро вступает во взаимодействие с водородом. Измерение потенциала железа приводит к результатам, согласующимся с обычными теориями синтеза аммиака, по которым скорость образования аммиака на железе определяется скоростью активированной адсорбции азота, а скорость разложения аммиака — скоростью десорбции азота [3—7].

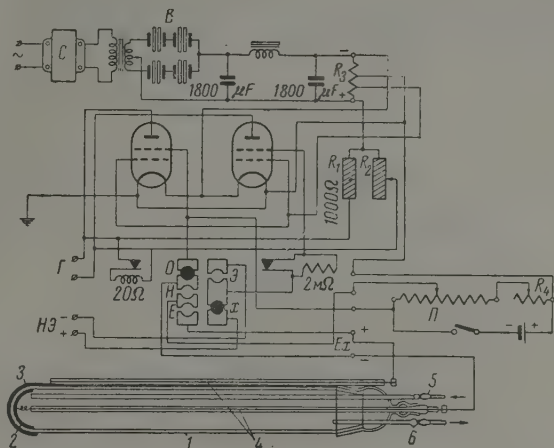


Рис. 1. Измерительная схема установки

Опыты на никеле. Результаты опытов по адсорбции азота на никеле при 250° показаны на рис. 3. Электрохимический потенциал при адсорбции азота на никеле заметно отличается от потенциала его адсорбции на железе. На никеле адсорбция имела место при значении потенциала приблизительно $-0,15$ в против воздушно-серебряного электрода сравнения, и воспроизводимость результатов, как видно из рис. 3, была достаточно удовлетворительной.

Рис. 2. Адсорбция газов на железе при 425°:
1 — N₂; 2 — H₂; 3 — 75% H₂ + 25% N₂

Адсорбция азота на кобальте измерялась также после ряда последовательных опытов адсорбции водорода, азота, азотоводородной смеси и снова водорода. Результаты опытов практически полностью совпадали.

Были также проведены опыты по адсорбции азотоводородной смеси при 250°, причем эти опыты были проведены в двух вариантах: исследовалась адсорбция азотоводородной смеси после адсорбции водорода, а также адсорбция азотоводородной смеси после адсорбции азота. Полученные при этом данные практически совпадали.

На рис. 5 показаны сводные результаты опытов по адсорбции азота, водорода и азотоводородной смеси на кобальте при 250°. Из этих данных

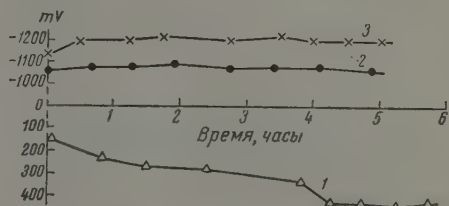


Рис. 2. Адсорбция газов на железе при 425°:
1 — N₂; 2 — H₂; 3 — 75% H₂ + 25% N₂

видно, что азотоводородная смесь адсорбируется на кобальте при значениях потенциала, промежуточных между адсорбцией азота и адсорбцией водорода. Отсюда можно было заключить, что в отличие от железа в азото-

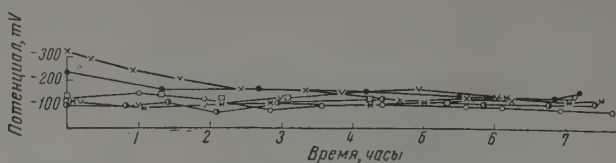


Рис. 3. Адсорбция азота на никеле при 250°

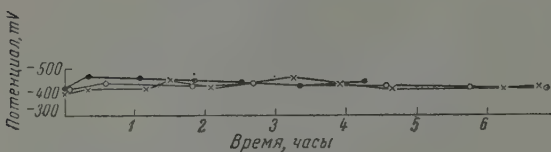


Рис. 4. Адсорбция азота на кобальте при 250°

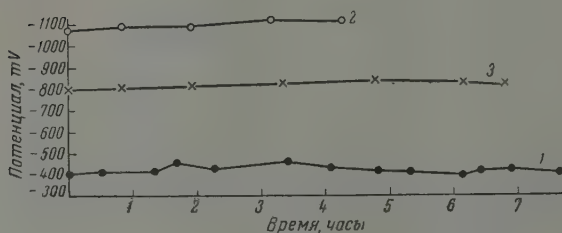


Рис. 5. Адсорбция азота, водорода и азотоводородной смеси на кобальте при 250°: 1 — N_2 ; 2 — H_2 ; 3 — 75% H_2 + 25% N_2

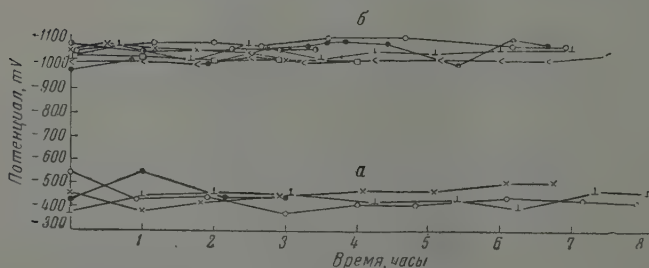


Рис. 6. Адсорбция водорода и азота на серебре при 125°:
а — N_2 ; б — H_2

водородной смеси на поверхности кобальта находятся в заметных количествах как водород, так и азот.

Опыты на серебре. На серебре были проведены опыты по адсорбции водорода и азота при 425°. В отличие от других металлов пленки из металлического серебра получались из азотнокислого серебра путем восстановления его не водородом, а селитровой солью. Следует,

однако, отметить, что попытки адсорбировать азот на таких пленках не увенчались успехом и устойчивого значения потенциала таким путем добиться не удалось, вероятно, из-за наличия на поверхности окислов серебра. В тех же случаях, когда на такой серебряной пленке сначала адсорбировался водород, пленка подвергалась восстановлению при повышенной температуре, и последующая адсорбция азота на ней происходила беспрепятственно.

Результаты этих опытов на серебре показаны на рис. 6.

В атмосфере водорода на серебре при 425° устанавливается значение потенциала, близкое к тому, которое нами ранее наблюдалось при 300° для серебра [2].

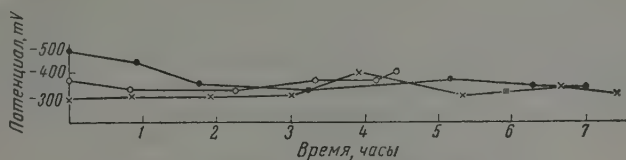


Рис. 7. Адсорбция азота на меди при 425°

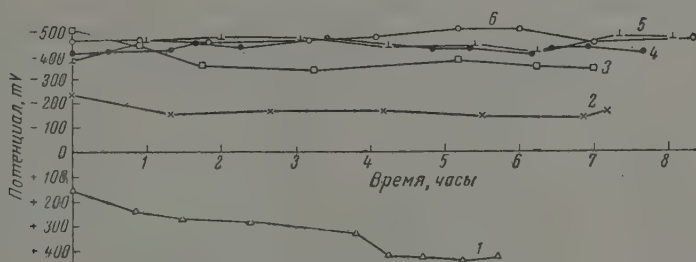


Рис. 8. Адсорбция азота на различных металлах

При последующей адсорбции азота было измерено значение потенциала, близкое к наблюдаемому на кобальте (см. рис. 4).

Опыты на меди. Опыты по адсорбции азота на меди были проведены при 425 и 250° . Результаты опытов при 425° показаны на рис. 7. При 250° азот адсорбируется на меди при несколько более отрицательных значениях потенциала, чем при 425° , как это видно на рис. 8.

Данные рис. 2—8 показывают, что потенциал адсорбции азота в сильной степени зависит от природы металла. Различие в значениях этого потенциала на серебре и железе достигает приблизительно 800 мв.

Обсуждение результатов

Наличие определенного электрохимического скачка потенциала газового электрода на границе между металлом и твердым электролитом — стеклом требует представления о том, что адсорбированный на металле газ находится в равновесии с газовыми ионами, растворенными в стекле или адсорбированными на его поверхности.

Возникает вопрос о происхождении этих ионов.

Принципиально здесь возможны два пути. Первая возможность заключается в том, что некоторая доля адсорбированного газа подвергается ионизации на поверхности металла [8] и образовавшиеся ионы затем мигрируют в стекло или на его поверхность, причем устанавливается равновесие между адсорбированным газом и его ионами.

Вторая возможность заключается в том, что ионизации подвергаются молекулы газа, растворенные в стекле или адсорбированные на нем, под влиянием самого стекла, представляющего собой некоторую окислительно-восстановительную систему.

Если бы ионизация газа происходила за счет стекла, то природа металла не должна была бы заметно отражаться на значении потенциала адсорбции.

Однако проведенные нами опыты показывают, что во многих случаях потенциал адсорбции газа весьма сильно зависит от природы металла (см. рис. 2—8).

Эти данные говорят о том, что ионизация адсорбированного газа происходит на самом металле, причем степень и характер этой ионизации в большой мере зависят от природы металла. Следствием этого является также и предположение о том, что в общем случае только некоторая доля адсорбированного на металле газа подвергается ионизации. Возникает вопрос о том, возможна ли аналогичная ионизация также и в отсутствие стекла, т. е. на поверхности раздела металл — газ.

Ответ может быть получен путем систематического сопоставления значений потенциала адсорбции и каталитической активности различных металлов.

На примере измерения потенциалов адсорбции азота видим, что отрицательные ионы азота в очень малой степени могут образоваться на меди, серебре или на кобальте, в несколько большей степени — на никеле и в гораздо большей степени на железе. И действительно, практически только железо может служить катализатором для реакции синтеза аммиака, т. е. гидрирования азота.

Весьма возможно, что для этой реакции нет необходимости в разрыве молекулы азота на атомы; вероятно, молекулярный ион азота обладает достаточной реакционной активностью. В этом случае устанавливается некоторая аналогия между молекулярным ионом азота N_2^- и молекулярным ионом кислорода O_2^- , для которого высокая реакционная активность была доказана из электрохимических измерений [9].

Выводы

1. Исследован электрохимический потенциал адсорбции азота на железе, серебре и меди при 425° и на никеле, кобальте и меди при 250° , водорода на кобальте при 250° и на железе и серебре при 425° и азото-водородной смеси на железе при 425° и на кобальте при 250° .

2. Электрохимический потенциал при адсорбции азота на железе оказывается значительно более положительным, чем на остальных исследованных металлах и, в частности, на ~ 800 мв более положительным, чем на меди, кобальте или серебре.

Государственный институт
азотной промышленности

Поступила
27. X. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Антонова, Ф. П. Ивановский, Т. Г. Фильченкова, А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, 33, 416, 1959.
2. Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков, Тр. ГИАП, 7, 292, Госхимиздат, 1957; Пробл. кинетики и катализа, 10, 172, 1960.
3. М. И. Темкин и В. М. Пыжов, Ж. физ. химии, 13, 851, 1939.
4. E. Winter, Z. Phys. Chem., B13, 401, 1931.
5. P. H. Emmett a. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc., 56, 35, 1934.
6. H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 53, 578, 1931.
7. И. А. Легенченко, Ж. физ. химии, 24, 311, 1950.
8. G. M. Schwab, Trans. Faraday. Soc., 42, 689, 1946.
9. А. И. Красильщиков, Тр. 4-го Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 272.

ADSORPTION PHENOMENA UNDER CONDITIONS OF AMMONIA SYNTHESIS

A. I. Krasil'schikov and L. G. Antonova (Moscow)

Summary

The electrochemical adsorption potential of nitrogen on iron, silver and copper at 425°, on nickel, cobalt and copper at 250°; of hydrogen on cobalt at 250° and on iron and silver at 425° and also of a nitrogen — hydrogen mixture on iron at 425° and on cobalt at 250° has been investigated. The investigation was carried out by measuring the potential of a porous metal film in an atmosphere of the gas under study, a silver — air electrode serving as reference and special types of glass as solid electrolyte. The potential is much more positive for adsorption of nitrogen on iron than on the other metals, being, for example, 800 mV more positive than on copper, silver or cobalt. From the values of the adsorption potentials the conclusion may be drawn that negative nitrogen ions may be formed only to a very small extent on copper, silver or cobalt, to a somewhat greater extent on nickel and to a much greater extent on iron. It has been suggested that molecular ions of nitrogen take part in ammonia synthesis.

ПЕРОКСОХРОМАТЫ КАЛЬЦИЯ И МЕХАНИЗМ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 ХРОМАТАМИ

Г. А. Богданов, Г. Л. Петрова и А. И. Минаев

В предыдущей статье [1] было описано влияние соотношения концентраций катализаторов $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CaCl}_2$ и ионов H^+ , а также температуры на скорость каталитического распада перекиси водорода.

Данное исследование явилось продолжением начатой работы и посвящено синтезу промежуточных соединений, которые возникают в ходе катализа.

Пероксохроматы кальция. Получение пероксохроматов кальция осуществлено двумя методами, различающимися порядком введения реагентов.

Первый метод. К 8 мл охлажденной сухим льдом 55%-ной H_2O_2 небольшими порциями при перемешивании добавлялся свежеприготовленный хромат кальция, полученный реакцией обмена между CaCl_2 и K_2CrO_4 . Прибавление CaCrO_4 велось при охлаждении реакционной смеси сухим льдом. При прибавлении CaCrO_4 реакционная смесь окрашивалась в темно-бурый, почти черный цвет. Сосуд с полученной реакционной смесью оставлялся на сухом льду до завершения реакции; затем к смеси прибавлялся охлажденный сухим льдом этиловый спирт в количестве 80—100 мл. После этого реакционная смесь выдерживалась при таком же охлаждении два часа, в течение которых из раствора выпадал осадок пероксохромата кальция (мелкокристаллический).

Осадок отфильтровывался при отсасывании вакуум-насосом и охлаждении воронки снаружи сухим льдом. Затем синтезированное вещество промывалось 5—6 раз охлажденным этиловым спиртом. Фильтрование и промывание велось около 2—3 час. Промытый и отфильтрованный продукт имел темно-бурый, почти черный цвет.

На воздухе при комнатной температуре цвет продукта постепенно менялся и становился светло-бурым. При длительном стоянии продукта на воздухе цвет его постепенно превращался в желтый. Следует заметить, что светло-бурый цвет держится более длительно, чем темно-бурый.

Наблюдаемое изменение цвета приводит к выводу, что темно-бурый пероксохромат на воздухе, теряя кислород, переходит в более устойчивый — светло-бурый продукт, который, в свою очередь, превращается в нормальный хромат желтого цвета. Темно-бурый и светло-бурый продукты были исследованы на содержание в них перекисного кислорода, хрома и кальция.

Перекисный кислород определялся волюмометрически при термическом разложении продукта. Хром определялся персульфатно-серебряным методом, а кальций — объемным перманганатометрическим методом [2].

Результаты анализов показали, что вещество желтого цвета, являющееся конечным продуктом разложения пероксохроматов, представляет собой нормальный хромат кальция состава CaCrO_4 .

Из ряда определений установлено, что в темно-буром продукте на 1 моль CaCrO_4 приходится в среднем ~1 моля перекисного O_2 , а в светло-буром это отношение равно ~1 : 0,5. Поэтому темно-бурый пероксохромат кальция имеет состав $\text{CaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а светло-бурый — $\text{CaCrO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Во втором методе к 8 мл 55%-ной H_2O_2 , охлажденной сухим льдом, прибавлялось по каплям 5 мл насыщенного охлажденного раствора K_2CrO_4 . Прибавление велось при энергичном перемешивании реакционной смеси и сильном ее охлаждении. Затем к реакционной смеси темно-фиолетового цвета прибавлялось 3 мл насыщенного охлажденного раствора CaCl_2 . После прибавления соли кальция реакционная смесь приобретала почти черный цвет. Затем к ней прибавлялось 80—100 мл охлажденного сухим льдом этилового спирта.

После стояния смеси в условиях постоянного охлаждения сухим льдом из нее выпадал осадок темно-бурого цвета, который отфильтровывался и анализировался так же, как и при первом методе получения его.

Светло-бурый продукт был также синтезирован из исходных растворов катализаторов, но с применением более разбавленной перекиси водорода, осажден спиртом и проанализирован.

Результаты анализов синтезированных продуктов по второму методу привели к тем же формулам.

Темно-бурый и светло-бурый продукты растворимы в воде, частично растворяются в водно-спиртовой смеси, но нерастворимы в спирте.

В воде синтезированные вещества растворяются и разлагаются с выделением кислорода. Раствор становится бурым, а затем светлеет до желтого.

Колориметрические наблюдения, проводимые с пероксохроматами, дают совершенно одинаковую картину с теми изменениями окраски реакционной смеси, которые наблюдаются в процессе катализа.

В кристаллическом состоянии на воздухе синтезированные продукты проявляют различную устойчивость: темно-бурый пероксохромат кальция менее устойчив, чем светло-бурый. Распад их на воздухе и в воде носит консекитивный характер.

Выводы

1. Выделено два новых пероксохромата кальция и установлен их состав.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Московский текстильный институт

Поступила
28. X. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Минаев, Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, 35, 1512, 1961.
2. А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат, 1949; И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 1948, стр. 364, 625.

CALCIUM PEROXYCHROMATES AND THE MECHANISM OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF H_2O_2 BY CHROMATES

G. A. Bogdanov, G. L. Petrova and A. I. Minaev (Moscow)

Summary

Two new calcium peroxychromates of the following composition $\text{CaCrO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (dark brown) and $\text{CaCrO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (light brown) have been isolated.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ И КВАРЦА
НА ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВАIV. АДсорбЦИЯ И ТЕПЛОТА АДсорбЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ
НА АЭРОСИЛЕ

*Л. Г. Ганиченко, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников
и В. В. Мурина*

Систематические исследования адсорбции и теплот адсорбции на адсорбентах с различным содержанием функциональных групп на поверхности представляют существенный интерес для выяснения характера связи адсорбированных молекул с адсорбционными центрами и природы этих центров. При исследовании адсорбции из растворов этим вопросам до последнего времени уделялось мало внимания.

Известно, что при термической обработке силикагеля адсорбция растворенных веществ уменьшается; так, в работе [1] было показано, что предельная адсорбция уксусной и стеариновой кислот из растворов в CCl_4 падает по мере увеличения температуры прокаливании силикагеля, однако величина удельной поверхности исследованных образцов не определялась, и авторы [1] не смогли разделить эффекты, вызванные изменением гидратации поверхности и уменьшением ее величины. В последнее время в [2] было обнаружено уменьшение предельной адсорбции лауриновой кислоты из растворов в пентане по мере дегидратации поверхности силикагеля. Для раздельного изучения влияния природы поверхности на адсорбцию различных по своим размерам молекул необходимо исключить влияние пор и проводить все измерения на непористых адсорбентах, меняя произвольно состояние их поверхности. Однако на основании лишь адсорбционных измерений нельзя еще получить данные о характере и числе связей, образующихся между адсорбированными молекулами и поверхностью адсорбента, так же как и о связях адсорбированных молекул между собой и, в частности, о возникновении межмолекулярных ассоциатов [3]. Сделанные в этом направлении предположения могут найти подтверждение и обоснование лишь путем привлечения других независимых методов, прежде всего, измерений теплот адсорбции. Измерение дифференциальных теплот адсорбции паров гомологического ряда спиртов связано со значительными методическими трудностями благодаря относительно низким упругостям пара высших спиртов. Более простыми в этом отношении являются измерения интегральных теплот адсорбции, в частности теплот смачивания. Немногочисленные исследования теплот смачивания кремнезема алифатическими спиртами в основном проводились на силикагелях [4, 5]. Авторы [4, 5] отмечают падение теплоты смачивания в гомологическом ряду, однако влияние пористости силикагеля, которое начинает сказываться при переходе к высшим спиртам, не позволяет однозначно интерпретировать это явление [6]. В указанных работах [4, 5] влияние химического состояния поверхности на теплоту адсорбции молекул гомологического ряда не учитывалось.

В данной работе были проведены исследования адсорбции и теплот адсорбции гомологического ряда спиртов на одних и тех же образцах непористого кремнезема с разной степенью гидратации поверхности.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы аэросила (белой сажи) БС-1 и БС-2, полученные методом, описанным в [7]. Отдельные порции исходных образцов подвергались прокаливанию на воздухе в течение 24 час. при каждой из намеченных температур. Методика измерения удельной поверхности и содержания структурной воды была та же, что и в предыдущих исследованиях [6, 8, 9]. Определение равновесных концентраций при измерении величин адсорбции из растворов проводилось при помощи интерферометра. Определение теплот смачивания проводилось в калориметре с постоян-

ным теплообменом [6]. Примененные в работе спирты тщательно абсолютировались и перегонялись на ректификационной колонке. Полученные данные приведены в таблице.

Результаты измерения адсорбции из растворов. Как видно из рис. 1, величины предельной адсорбции исследованных спиртов, рассчитанные на 1 м^2 поверхности образцов, уменьшаются с ростом длины углеводородного радикала спирта. Указанное падение предела адсорбции в данном случае не может быть связано с влиянием пористой структуры образца и, как было показано в [10], по-видимому, не может быть также отнесено за счет конкуренции молекул растворителя. Действительно, проведенные с этой целью в [10] измерения адсорбции растворителя CCl_4 из его растворов в спирте не обнаружили заметной адсорбции CCl_4 . Таким образом, уменьшение предельной адсорбции спиртов может быть объяснено различной ориентацией молекул в поверхностном

Образец	Температура прокалывания, °C	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Структурная вода, $\mu\text{моль}/\text{м}^2$
БС-2	300	169	7,9
		156	6,3
БС-1	300	240	4,2
		129	2,8
БС-2	700	120	1,8

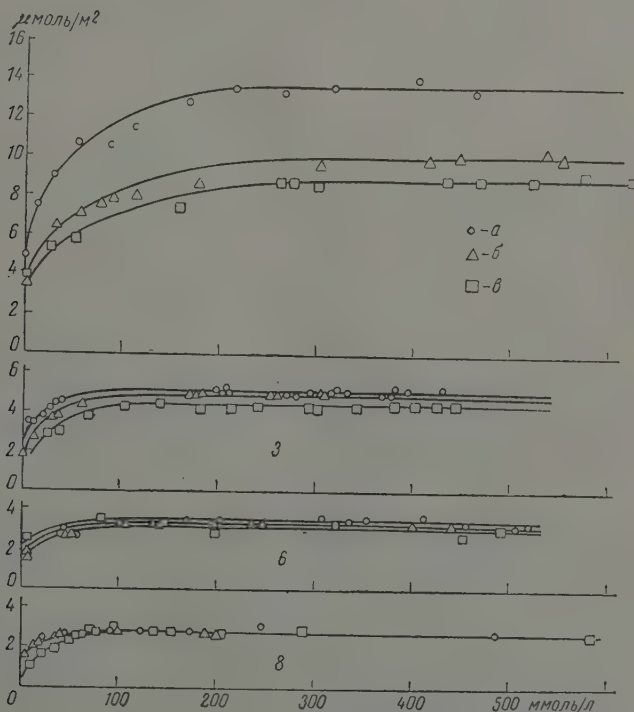


Рис. 1. Изотермы адсорбции n -спиртов из растворов в CCl_4 на образцах аэросила БС-2-300 (а), БС-1-300 (б) и БС-2-700 (в). Цифры у кривых — число атомов углерода в молекуле спирта

слое. Из рис. 2 следует, что площадка, занимаемая молекулой в поверхностном слое, с ростом длины углеводородного радикала спирта увеличивается. Как видно из рис. 2, а, приходящаяся на одну CH_2 -группу пло-

падка, которая составляет для первых членов гомологического ряда 9,6—7,9 Å (на разных образцах), с увеличением длины углеводородного радикала уменьшается. Соответственно толщина слоя адсорбированных молекул возрастает от 4,2 Å для низших спиртов до 7,1 Å для октадецилового спирта [10]. Отсюда следует, что ориентация молекул спиртов меняется с ростом длины углеводородного радикала, причем молекулы спиртов, по-видимому, располагаются под некоторым углом к поверхности.

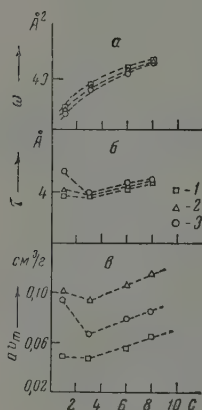


Рис. 2

Рис. 2. Величины посадочных площадок ω (а), толщины адсорбированного слоя τ (б) и предельного объема av_m (в) n -спиртов на образцах аэросила ВС-2-700 (1), ВС-1-300 (2) и ВС-2-300 (3)

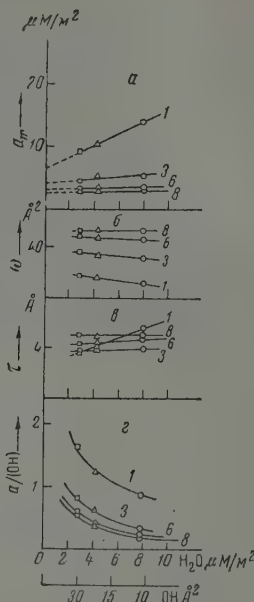


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость предельной адсорбции a (а), посадочной площадки молекул ω (б), толщины адсорбированного слоя τ (в) и соотношения между числом адсорбированных молекул и числом гидроксильных групп a_{OH} (г). Обозначения те же, что и на рис. 2. Цифры показывают число атомов углерода в молекуле спирта

Как видно из рис. 1, степень гидратации поверхности оказывает заметное влияние на удельные величины адсорбции. Этот эффект наиболее резко выражен для случая адсорбции метанола и уменьшается при переходе к высшим спиртам. Из рис. 3, а, следует, что зависимость предельной адсорбции от количества структурной воды для изученных образцов носит линейный характер. Подобная линейная зависимость в случае адсорбции паров воды и метанола (при $p/p_s = 0,1$) и теплот смачивания этими веществами была ранее обнаружена нами в [9]. Эти экспериментальные факты, а также исследования инфракрасных спектров [11] заставляют предположить, что молекулы спирта адсорбируются преимущественно на гидроксилах поверхности, образуя с последними водородные связи. Из рис. 3, г, следует, что для наиболее гидратированного образца ВС-2—300°, на один гидроксил приходится одна адсорбированная молекула метанола*, причем площадка, занимаемая ею на поверхности $\omega = 11,7 \text{ Å}^2$

* Следует отметить, что такой расчет является в известной мере условным, поскольку при этом допускается, что вся структурная вода, определяемая из потери

(рис. 3, б), значительно меньше среднего эффективного сечения молекулы. По-видимому, упаковка молекулы в таком ориентированном состоянии значительно более плотная, чем в жидкости. По мере дегидратации поверхности число молекул метанола, приходящихся на один гидроксил, растет, посадочная площадка увеличивается, а толщина адсорбированного слоя уменьшается. Нормальное

положение углеводородного радикала по отношению к поверхности, по-видимому, переходит при этом в наклонное. В случае высших спиртов отношение между числом адсорбированных молекул и числом ОН-групп на поверхности становится меньше единицы, т. е. на одну адсорбированную молекулу приходится несколько ОН-групп. Молекулы последних, располагаясь наклонно к поверхности, могут экранировать часть гидроксильных групп, в связи с чем уменьшение их концентрации на поверхности начинает мало сказываться (в изученных пределах) на

величине предельной адсорбции гексанола (рис. 3, а). Адсорбция же октанола практически не зависит от степени гидратации поверхности (рис. 1 и 3, а). С другой стороны, нельзя считать, что адсорбция спиртов происходит только на силаноловой части поверхности. Если предположить, что приведенная на рис. 3, а, линейная зависимость предельной адсорбции спиртов от степени гидратации поверхности сохраняется вплоть до полностью дегидратированной поверхности, легко видеть, что и на силоксановой поверхности имеет место значительная адсорбция спирта.

Результаты измерения теплот смачивания. Как видно из рис. 4, теплоты смачивания всех образцов убывают с ростом углеводородного радикала спирта, и, начиная с амилового спирта, остаются практически постоянными. Удельная теплота смачивания пропорциональна энергии связи молекул с адсорбционными центрами и концентрации адсорбированных молекул на поверхности. Последняя определяется величиной предела адсорбции спирта из неполярного растворителя (поскольку адсорбция растворителя в этом случае ничтожно мала [7]). Падение теплоты смачивания для низших спиртов, по-видимому, связано с уменьшением концентрации адсорбированных молекул, т. е. величины a_m (рис. 1, 2). Для высших спиртов величина a_m с ростом числа углеводородных атомов меняется меньше, с другой стороны, теплота адсорбции молекул спирта может расти с ростом длины углеводородного радикала как за счет увеличения дисперсионного взаимодействия с поверхностью, так и за счет тангенциальных сил притяжения между углеводородными радикалами соседних молекул. Малое изменение удельных величин теплот смачивания для высших спиртов, по-видимому, обусловлено одновременным действием указанных факторов.

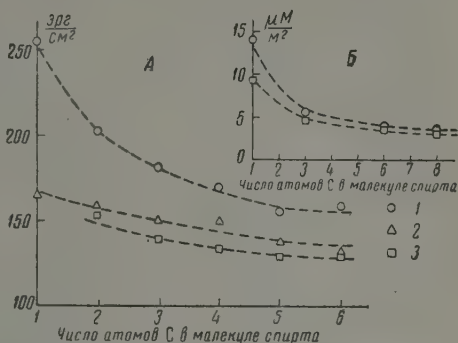
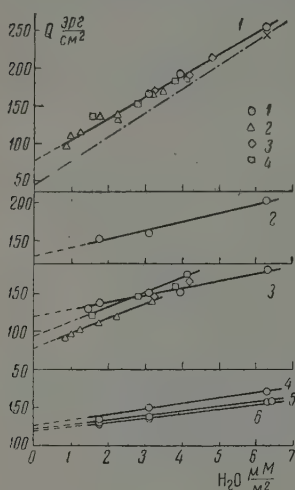


Рис. 4. Зависимость величин теплот смачивания А и предельной адсорбции В для гомологического ряда *n*-спиртов на образцах аэросила. Обозначения те же, что и на рис. 2

при прокаливании, выделяется за счет гидроксильных групп поверхности. При низких температурах обработки образца на его поверхности помимо гидроксидов может присутствовать также и физически адсорбированная вода. В работе [12] допускается, кроме того, существование координационно связанной воды.

Ранее [6] было показано, что для силикагелей теплоты смачивания водой и метанолом практически линейно зависят от степени гидратации поверхности. Как видно из рис. 5, теплоты смачивания непористого кремнезема этими же жидкостями удовлетворительно укладываются на прямые, полученные ранее в [6] для силикагелей. Это еще раз указывает на



отсутствие заметного влияния пор, исследованных в [6] силикагелей на теплоты смачивания метанолом. При переходе к *n*-пропиловому спирту прямая (рис. 5), соответствующая теплотам смачивания силикагелей с эффективными диаметрами $d = 65$ и 60 Å, лежит близко к прямой для непористого кремнезема. Небольшое различие в наклоне прямых связано,

Рис. 5. Теплоты смачивания *n*-спиртами образцов аэросила (1) и силикагелей К-2 (2), КСК-1 (3), КСК-2 (4) в зависимости от степени гидратации поверхности. Цифры у кривых обозначают число атомов углерода в молекуле спирта. На верхнем рисунке пунктиром приведена прямая теплоты смачивания водой силикагелей [6] и аэросила БС-2-300 (крестик)

по-видимому, с некоторым усилением адсорбционного взаимодействия углеводородных радикалов в тонких порах. Прямая для более тонкопористого образца ($d = 44$ Å) смещается в область более низких значений теплот смачивания из-за увеличивающегося в этом случае влияния пор.

Линейная зависимость теплот смачивания алифатическими спиртами (рис. 5) показывает, что в пределах изученных изменений степени гидратации поверхности образцов теплота смачивания в основном определяется соотношением между силоксановыми и силаноловыми ее участками, изменение же свойств этих участков при термической обработке, по-видимому, не играет в данном случае существенной роли. Уменьшение степени гидратации поверхности наиболее резко сказывается на теплотах смачивания метанолом, экстраполяция соответствующей прямой до пересечения с осью ординат дает величину теплоты смачивания метанолом полностью дегидратированной поверхности $q_1 = 75$ эрг/см², т. е. величину, большую, чем для воды (50 эрг/см²). Наклон прямой, который определяет теплоту смачивания в расчете на одну гидроксильную группу, составляет 4,7 ккал/моль, что соответствует энергии одной водородной связи. Ранее [6] для оценки теплоты смачивания полностью гидратированной поверхности мы экстраполировали прямую теплоты смачивания к значению структурной воды 6,6 моль/м², полученному в [13] из предположения, что на каждый атом Si на поверхности приходится одна гидроксильная группа. Как следует из рис. 3, 2, такому содержанию структурной воды соответствует соотношение между числом адсорбированных молекул метанола и числом гидроксильных групп на поверхности, равное единице. Указанному состоянию поверхности соответствует теплота смачивания $q_2 = 260$ эрг/см² (рис. 5). Теплота смачивания частично гидратированной поверхности $Q = q_1 S_1 + q_2 S_2$, где S_1 и S_2 — доли, занимаемые силоксановой и силаноловой поверхностями. Интересно отметить, что при содержании структурной воды 7,9 моль/м² прямая стандартных теплот сма-

чивания кремнезёмов водой [6] пересекается с соответствующей прямой для метанола. Для высших спиртов наклон прямых теплот смачивания уменьшается. Малая чувствительность теплот смачивания высшими спиртами к изменению концентрации гидроксильных групп на поверхности, по-видимому, обусловлена частичной их экранировкой углеводородными радикалами. С другой стороны, с ростом углеводородного радикала увеличивается его роль в адсорбционном взаимодействии с силоксановой поверхностью и в тангенциальных взаимодействиях между собой. Если эффект, вызванный экранировкой гидроксильных групп, будет преобладать, то в области очень низких концентраций гидроксильных групп на поверхности теплоты смачивания высшими спиртами будут отклоняться от линейной зависимости.

Средние интегральные теплоты адсорбции. Полученные на одних и тех же адсорбентах данные по адсорбции и теплотам смачивания позволяют рассчитывать средние молярные теплоты смачивания. Такой расчет справедлив при двух допущениях: во-первых, что при адсорбции из растворов на непористом адсорбенте происходит образование мономолекулярной пленки [14], и, во-вторых, что предельная адсорбция на границе с чистой жидкостью и с раствором существенно не отличаются*. Теплота смачивания $Q_{см}$ связана с теплотой адсорбции $Q_{адс}$ известным соотношением [17]:

$$Q_{см} = Q_{адс} - L + \varepsilon S, \quad (1)$$

где L — скрытая теплота испарения, εS — поверхностная энергия пленки. Рассчитанные молярные величины теплот адсорбции для всех исследуемых образцов приведены на рис. 6 **. Из этого рисунка видно, что теплоты адсорбции для всех образцов возрастают с увеличением длины молекулы спирта, что происходит, очевидно, за счет увеличивающейся энергии взаимодействия углеводородных радикалов. Ранее в работе [5] из данных по теплотам смачивания крупнопористого силикагеля и измеренным на нем же величинам предельной адсорбции алифатических спиртов из растворов были рассчитаны интегральные теплоты адсорбции. Авторы [18] провели непосредственное определение интегральных теплот адсорбции спиртов на силикагеле при помощи простейшего калориметра в дьюаровском сосуде. Полученные в этих работах теплоты адсорбции лежат несколько выше соответствующей кривой для наиболее гидратированного образца БС-2-300. Одна из причин более высоких значений теплот адсорбции в работах [5, 18] может быть связана с некоторым усилением энергии дисперсионного взаимодействия в тонких порах силикагеля***. Как следует из рис. 6, зависимость теплоты адсорбции от длины углеводородного радикала не линейная. Приrost чистой теплоты адсорбции на одну СН_2 -группу для первых спиртов (около 1 ккал/м) меньше, чем для соответствующих углеводородов [19]. Для высших спиртов эта величина уменьшается.

Как показывают данные, приведенные на рис. 6, теплоты адсорбции спиртов зависят от степени гидратации поверхности. Представляло интерес найти непосредственную зависимость между этими величинами. Как

* В работе [15] было показано, что при адсорбции из паров и из растворов соответствующие емкости мономолекулярного слоя близки между собой. Расчеты [16] чистой теплоты адсорбции из изостер адсорбции и из теплоты смачивания также дают близкие величины.

** Поскольку измерения адсорбции и теплот смачивания проводились на различных порциях соответствующих образцов аэросила (см. таблицу), степень гидратации их поверхности несколько отличалась, поэтому приведенные на рис. 6 и 7 средние молярные теплоты адсорбции рассчитаны по данным интерполяции прямых, приведенных на рис. 5.

*** Следует отметить, что при расчете теплот адсорбции автор [5] не учитывал энергию уничтожения пленки εS (уравнение (1)), что также приводит к несколько завышенным данным.

видно из рис. 7, средние интегральные теплоты адсорбции немного возрастают с увеличением степени гидратации поверхности. Молекула спирта может взаимодействовать с неоднородной поверхностью кремнезема как за счет образования водородной связи с ОН-группой, так и за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия с силоксановой поверхностью. Кро-

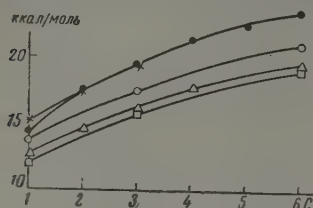


Рис. 6

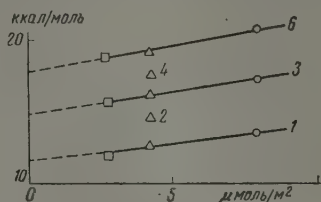


Рис. 7

Рис. 6. Средние интегральные молярные теплоты адсорбции *n*-спиртов на образцах аэросила 1—3 (обозначения те же, что и на рис. 2), и литературные данные 4 — [5], 5 — [19]

Рис. 7. Зависимость средних интегральных величин теплот адсорбции *n*-спиртов на образцах аэросила от степени гидратации поверхности. Обозначения те же, что и на рис. 2. Цифры показывают число атомов углерода в спирте

ме того, при высокой концентрации адсорбированных молекул между ними могут возникать силы тангенциального взаимодействия. Для низших спиртов энергия водородной связи превышает величину дисперсионного взаимодействия, для высших спиртов это соотношение обращается. Величины интегральных теплот адсорбции, приведенные на рис. 6 и 7, характеризуют только среднюю величину взаимодействия молекулы с различными участками поверхности. Экстраполяция прямой теплот адсорбции метанола к оси ординат (рис. 7) дает чистую теплоту адсорбции 2,3 ккал/м — величину, близкую к соответствующей интегральной теплоте адсорбции паров метана на угле [20], что указывает на преобладающую роль во взаимодействии с силоксановой поверхностью метильной группы. При увеличении доли силаноловой поверхности средняя теплота возрастает, так как энергия водородной связи больше энергии дисперсионного взаимодействия СН₃-группы. Теплота адсорбции на наиболее гидратированном образце БС-2-300 близка к соответствующей интегральной теплоте адсорбции 13,7₅ ккал/моль, рассчитанной нами из данных по теплотам адсорбции паров метанола на различных силикагелях и кварце [21] *. Для высших спиртов на сильно дегидратированных образцах теплота чистой адсорбции выше, чем энергия водородной связи. С ростом степени гидратации теплота адсорбции растет. Так как взаимодействие углеводородного радикала с гидроксилом поверхности ничтожно, одной из причин увеличения теплоты адсорбции может являться рост энергии тангенциальных взаимодействий между наклонно расположенными радикалами, расстояние между которыми при этом будет уменьшаться. Не исключена также возможность, что при малом расстоянии между адсорбированными молекулами могут возникать ассоциативные комплексы через водородную связь [3]. Как видно из рис. 3, а, концентрация адсорбированных молекул на поверхности для пропилового и гексилового спирта немного возрастает с увеличением степени гидратации поверхности.

Как показывают исследования инфракрасных спектров [22] и рентгенографические данные [23], молекулы спирта в жидкой фазе образуют при помощи водородной связи комплексы — ассоциаты, состоящие из

* Степень гидратации исследуемых образцов кремнезема в этой работе не измерялась.

различного числа исходных молекул. Если считать, что при адсорбции из чистой жидкости имеет место диссоциация молекулярных комплексов, то энергия адсорбционного взаимодействия будет уменьшена на величину энергии диссоциации *, поскольку этот процесс происходит в калориметре. Автор [5] отмечает, что теплота смачивания силикагеля сильно ассоциированным *N*-бутанолом меньше, чем мало ассоциированным его изомером. Ассоциация жидкости уменьшается при растворении ее в неассоциированном растворителе. В этом случае можно ожидать, что теплота адсорбции из растворов будет выше, чем из чистой жидкости. Для разбавленных растворов спиртов в неполярном растворителе известно, что степень ассоциации молекул спирта при этом значительно уменьшается.

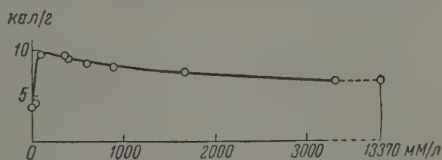


Рис. 8. Теплоты смачивания аэросила БС-2-300 растворами пропанола в CCl_4 . Пунктиром отмечена концентрация чистого пропанола

Рассмотрение немногочисленных литературных данных, относящихся к этому случаю, приводит, однако, к противоречивым выводам. В работе [4] авторы нашли монотонное возрастание теплоты смачивания силикагеля растворами этанола в CCl_4 по мере роста концентрации раствора, с другой стороны, в работе [25] наблюдался небольшой максимум теплоты при смачивании растворами. Автор [5] отмечает более высокие значения средних молярных теплот смачивания низшими спиртами гомологического ряда из 10%-ного раствора в октане по сравнению с соответствующими чистыми спиртами. Использование в работах [4, 5, 25] пористых адсорбентов затрудняет интерпретацию этого явления. Мы провели ряд измерений теплот смачивания аэросила растворами пропанола в CCl_4 . Как видно из рис. 8, теплота смачивания раствором пропанола проходит через максимум в начальной области концентраций и далее уменьшается линейно, с небольшим наклоном $dQ/dc = 0,2$ к теплоте смачивания чистым спиртом. Разница между наибольшей молярной теплотой смачивания раствором и чистым пропанолом составляет $4,2$ ккал/м, что близко к энергии водородной связи. Отсутствие данных по процентному содержанию в растворах комплексов разной степени ассоциации не позволяет в рамках настоящей работы оценить вклад в энергию адсорбционного взаимодействия энергии диссоциации молекулярного комплекса.

Авторы выражают благодарность Б. В. Ильину за интерес к этой работе и ее обсуждение.

Выводы

На образцах аэросила, прокаленных при различных температурах, исследована зависимость удельных величин адсорбции из растворов от степени гидратации поверхности. Получены данные о возможной ориентации молекул на поверхности различной степени гидратации. Показано, что теплоты смачивания образцов *n*-спиртами линейно зависят от степени гидратации поверхности.

Наклон прямых связан с длиной углеводородного радикала спирта. Рассчитаны средние интегральные теплоты адсорбции, последние возрастают с увеличением длины молекулы спирта. Рассмотрено взаимодействие молекул спирта с неоднородной поверхностью аэросила. Оценена роль ассоциации молекул спирта в жидкости на энергию взаимодействия.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. X. 1959

* Согласно [24], энергия диссоциации димера метанола в парах составляет 3 ккал/м.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, И. А. Вормс и др., Ж. физ. химии, 19, 83, 1946.
2. I. H. De Voer, M. E. Hermans, I. M. Vleeskens, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 60, 45, 1957.
3. Н. Н. Грязев, Докл. АН СССР, 118, 121, 1958.
4. H. G. Grim, W. Raudenbusch, H. Wolff, Z. angew. Chem., 41, 98 1928.
5. G. Geiseler, Chem. Ber., 87, 399, 1954.
6. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, В. В. Мурина, Ж. физ. химии 33, 65, 1959.
7. А. К. Бонецкая, Е. А. Леонтьев, Е. А. Харламов, Ж. прикл. химии, 30, 1237, 1957.
8. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 2448, 1958.
9. М. М. Егоров, Т. С. Егорова, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 2624, 1958.
10. А. К. Бонецкая, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 114, 1257, 1957.
11. M. Folman, D. I. C. Iates, Trans. Faraday Soc., 54, 429, 1958.
12. E. A. Hauser, W. A. Weyl, Kolloid. Z., 124, 72, 1951.
13. R. K. Iler, The colloid chemistry of silica and silicates, N. 4. 1955.
14. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 77, 831, 1951.
15. А. В. Киселев, В. В. Куличенко, Докл. АН СССР, 93, 101, 1953.
16. А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 21, 1223, 1947.
17. W. D. Harkins, G. Iura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 919, 1362, 1944.
18. B. G. Beggerow, P. Hartek, Z. Phys. Chem., 193, 265, 1944.
19. А. А. Иссириян, А. В. Киселев, Б. А. Фролов, Ж. физ. химии, 33, 389, 1959.
20. A. G. Whitehouse, J. Chem. Soc. Ind., 45, 13, 1926.
21. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Иссириян, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 77, 625, 1951.
22. E. G. Hoffman, Z. Phys. Chem., B 53, 179, 1943.
23. G. G. Harvev, J. Chem. Phys., 7, 878, 1939.
24. R. G. Inskeep, I. M. Kelliher, P. E. McManon, B. G. Somers, J. Chem. Phys., 28, 1033, 1958.
25. И. Ф. Ермоленко, И. П. Кутапов, Изв. АН ВССР, 1, 87, 1956.

ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA GEL AND QUARTZ AS FUNCTION OF THE NATURE OF THEIR SURFACES.

IV. ADSORPTION AND HEAT OF ADSORPTION OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON AEROSIL

L. G. Ganichenko, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov and V. V. Murina
(Moscow)

Summary

The dependence of the specific adsorption from solution upon the degree of hydration of aerosil has been investigated on specimens of the latter calcined at various temperatures. Data have been obtained showing the possible orientations of the molecules on surfaces of varying degrees of hydration. The heats of wetting of the specimens with *n*-alcohols has been shown to depend upon the degree of hydration of the surface. The slope of the curves is related to the length of the hydrocarbon radical of the alcohol. The mean integral heats of adsorption have been calculated. These were found to increase with increase in length of the alcohol chain. The interaction of the alcohol molecules with the heterogeneous surface of aerosil has been discussed. The part played by molecular association of the alcohol in the liquid on the interaction energy has been evaluated.

О ПРИБЛИЖЕННОМ РАСЧЕТЕ НЕМОНОТОННО ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ СВОЙСТВ В РЯДАХ СХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

М. Х. Карпетьянц

Как известно, существуют группы родственных веществ, ряд свойств которых претерпевает немонотонные изменения; поэтому количественная и даже полуквантитативная оценка их значений затруднительна. Между тем, как будет показано ниже на ряде примеров, в подобных случаях существует возможность с той или иной степенью приближения осуществить эту оценку.

Остановимся прежде всего на случае немонотонности некоторых свойств элементов побочных подгрупп системы Д. И. Менделеева, вызванной так называемой вторичной периодичностью [1]. Этой особенности посвящен ряд работ [2], причем больше всего — немонотонности в теплотах образования [3]. На протяжении многих лет явление вторичной периодичности, несмотря на то, что оно охватывает значительный круг свойств и веществ, почти не привлекало внимания; достаточно указать, что это явление упоминалось лишь в одной монографии [4]. Только в последние годы вновь пробудился интерес к нему. В связи с этим следует отметить значительную роль наших исследователей и прежде всего С. А. Щукарева. В работах, проведенных им и его сотрудниками, был дан теоретический анализ этого явления [5] и накоплен обширный опытный материал, подтверждающий его на примере энергетических свойств различных веществ [6].

Однако во всех ранее проведенных исследованиях не предпринималось попыток количественной оценки рассматриваемого явления. Между тем, для этой цели можно воспользоваться методами сравнительного расчета, в частности, тем из них, которому отвечает приближенная линейная зависимость

$$G_{II} = AG_I + B. \quad (1)$$

Здесь при одинаковых условиях — в обычных или функциональных шкалах — сопоставляются значения данного свойства G в I и II рядах сходных веществ (см., например, [7]).

Эту возможность проиллюстрируем на примере стандартных теплот образования. Значения ΔH_{298}^0 в ряду соединений цинка и кадмия (см. [6]) с элементами главной подгруппы пятой группы вследствие близости свойств Zn и Cd (энергий ионизации их атомов) меняются подобным образом. Поэтому различие в степени проявления вторичной периодичности в данном случае невелико, что позволяет рекомендовать приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^0)_{Cd, X_s} = 0,25 (\Delta H_{298}^0)_{Zn, X_s} + 2,4, \quad (2)$$

являющееся частным примером (1); здесь $X = P, As, Sb$. Средняя погрешность расчета по (2) равна 0,3 ккал, в то время как неточность опытных данных достигает 1,8—3,0 ккал. Надежность (2) непосредственно видна из рис. 1, на котором размер каждого прямоугольника соответствует вероятной ошибке значений ΔH_{298}^0 .

Подобная картина наблюдается, например, и в случае галогенидов элементов III группы и в рядах XO и XF_3 ($X = S, Se, Te$) (см. [8]).

В качестве другого, аналогичного случая немонотонности укажем на нарушение последовательности в значениях свойств веществ, обусловленное лантанидным сжатием. Примером может служить ряд $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ (см., например, [9]). Лантанидное сжатие, вызывая увеличение эффек-

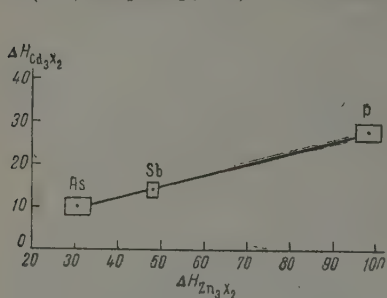


Рис. 1

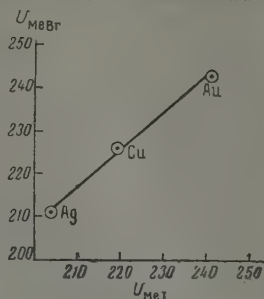


Рис. 2

Рис. 1. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования (ккал/моль) в рядах Zn_3X_2 и Cd_3X_2 ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

Рис. 2. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки (ккал/моль) в рядах $\text{MeBr} - \text{MeJ}$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

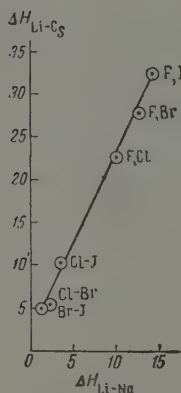


Рис. 3

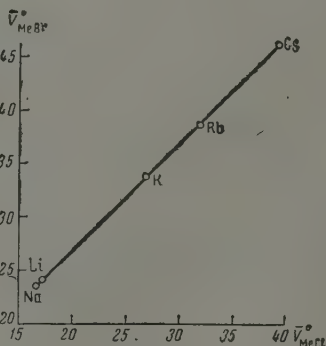


Рис. 4

Рис. 3. Взаимосвязь между термическими эффектами (ккал) литиево-натриевого и литиево-цезиевого обменов

Рис. 4. Взаимосвязь между стандартными парциальными мольными объемами (мл/моль) хлоридов и бромидов элементов подгруппы лития в их водных растворах при $t = 25^\circ$

тивного заряда ядра атома Au, влечет за собой возрастание его энергии ионизации и, как следствие, — увеличение энергии кристаллической решетки U соединений золота. И здесь обращение к (1) позволяет оценить явление количественно, так как нарушение последовательности в ряду $\text{CuX} - \text{AgX} - \text{AuX}$, с одной стороны, не зависит от природы X, а с другой — должно быть подобным для сходных X (например, для галогенов). Поэтому, в частности, приближенное уравнение

$$U_{\text{MeBr}} = 0,88 U_{\text{MeJ}} + 31,8, \quad (3)$$

где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$, приводит к удовлетворительным результатам: среднее отклонение в значениях U_{MeBr} составляет 1,0 ккал, максималь-

ное — 1,5 ккал (см. рис. 2), в то время как вероятная погрешность данных, положенных в основу (3), оценивается [10] в 2—3 ккал.

Еще один пример. Как установил Г. Г. Диогенов, термический эффект реакций обмена (в частности, галогенного обмена [11]) при данной паре катионов периодически изменяется в пределах группы системы Д. И. Менделеева (см. рис. 1 в [11]). Выразить эту зависимость математически затруднительно, но обращение к (1) и здесь приводит к удовлетворительным результатам. Это показано на рис. 3, на котором сопоставляются термические эффекты литиево-натриевого и литиево-цезиевого обменов.

Применение сравнительного метода расчета к немонотонно изменяющимся свойствам не ограничено лишь ΔH , U и другими чисто энергетическими характеристиками веществ. Рассматривая, например, значения парциальных молярных объемов в бесконечно разбавленном водном растворе соединений подгруппы лития, в частности, хлоридов и бромидов [12], или же коэффициентов полимеризации в сходных рядах металлоорганических соединений [13], убеждаемся в том, что, несмотря на немонотонный ход этих свойств в каждом из рядов, применение к ним (1) дает удовлетворительные результаты (см. рис. 4 и 5*). Укажем также на точки плавления, точки фазовых превращений, криоскопические постоянные в гомологических рядах [14] и на другие свойства, в том числе даже на такие, как, например, соотношение между четными и нечетными редкоземельными элементами в различных минералах [15].

Таким образом, сравнительный расчет применим не только при монотонном изменении свойств в рядах сходных веществ (в частности, ΔH [8, 16] и U [17]), но и в случаях, когда наблюдается осцилляция их значений. Обращение же к графикам в подобных случаях целесообразно потому, что из них непосредственно видна степень справедливости соответствующих уравнений, и расположение точек на них позволяет судить о нарушении монотонности в значениях рассматриваемого свойства и о характере этого нарушения.

Утверждение о возможности оценки значений свойств при их немонотонном изменении в ряде случаев можно распространить с уравнения (1) на уравнения, соответствующие другим методам сравнительного расчета, в частности, тому из них, в котором сопоставляются значения двух свойств в ряду сходных веществ (см., например, [18]). Конечно, не всегда неточность сравнительного расчета лежит в пределах погрешности экспериментальных данных, однако, в большинстве случаев можно говорить о достижении если не строго количественных, то по крайней мере полуколичественных результатов.

Выводы

На примере некоторых немонотонно изменяющихся свойств (в частности, таких, особенности изменения которых вызваны вторичной периодичностью и лантанидным сжатием) показана возможность их приближенной количественной оценки при помощи методов сравнительного расчета.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
3. X. 1959

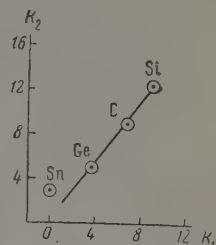


Рис. 5. Взаимосвязь между коэффициентами полимеризации $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (1) и $(\text{CH}_3)_3\text{XCH}=\text{CH}_2$ (2), где $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$

* Выпадение точки для Sn, возможно, обусловлено преуменьшенным значением коэффициента полимеризации для $\text{CH}_3\text{SnCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Бирон, Ж. русск. физ.-хим. общ., 47, 964, 1915.
2. А. П. Базаров, Ж. русск. хим. общ., 19, 61, 1887; W. Klemm, Westling, Z. anorgan. und allgem. Chem., 242, 291, 1940; X. Баларев, Годишник на Соф. ун-т, Природо-матем., 46, кн. 2 (хим.), 159, 1949—1950; В. П. Шилокин, Ж. общ. химии, 23, 889, 1953; А. Г. Бергман, Н. А. Бочкова, Ж. общ. химии, 25, 1041, 1955; Z. Z. Hugus, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1076, 1955.
3. Logu, Philos. Mag., 151, 15, 42, 1882; Д. И. Менделеев, Основы химии, 5-е изд., 1889, 19-е примеч. к гл. XV; J. W. Richards, J. Franklin Inst., 131, 477, 1891; J. Thomsen, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, 1906; W. A. Roth, O. Schwartz, Z. phys. Chem., B134, 456, 1928; W. A. Roth, G. Becker, Z. phys. Chem., A159, 1, 1932; Hillebrandt, J. Chem. Educ., 18, 291, 1940; B. Lascotos, Acta chim. Hungaric., 8, 207, 1955.
4. В. Курбатов, Закон Д. И. Менделеева, Научн. хим.-техн. изд., Л., 1925.
5. И. В. Василькова, Канд. дис., Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1949; С. А. Щукарев, И. В. Василькова, Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, 115, 1953; С. А. Щукарев, Вестн. Ленингр. ун-та, № 11, 127, 1954; С. А. Щукарев, Ж. общ. химии, 24, 581, 1954; С. М. Ария, М. П. Морозова, С. А. Щукарев, Ж. общ. химии, 27, 1131, 1957; Ли Мяо-сю, Канд. дис., Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1958.
6. С. А. Щукарев, Г. Гроссман, М. П. Морозова, Ж. общ. химии, 25, 633, 1955; С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Ю. П. Сапожников, Ж. общ. химии, 26, 304, 1956; С. М. Ария, М. П. Морозова, Хуан Цзи-тао, . Вольф, Ж. общ. химии, 27, 293, 1957; С. А. Щукарев, М. П. Морозова, М. М. Бортникова, Ж. общ. химии, 28, 3289, 1958; С. А. Щукарев, М. П. Морозова, Ли Мяо-сю, Ж. общ. химии, 29, 2465, 1959.
7. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 27, 775, 934, 1953; 29, 1328, 1955; 30, 2218, 1956.
8. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 30, 593, 1956.
9. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, изд. 9-е, Госхимиздат, М., 1952; Ш. Я. Коровский, Ж. общ. химии, 21, 429, 1951; Ан. А. Несмеянов, Л. А. Смактин, В. И. Лебедев, Докл. АН СССР, 112, 700, 1957.
10. A. R. Altschuller, J. Chem. Phys., 22, 1136, 1954.
11. Г. Г. Диогенов, Ж. общ. химии, 23, 24, 1953.
12. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд. иностр. лит., М., 1952, стр. 242.
13. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 178, 1959.
14. М. Х. Карапетьянц, Ж. общ. химии, 27, 3379, 1957; Тр. Ин-т им. Д. И. Менделеева, 25, 3, 1957.
15. Р. Л. Баринский, Докл. АН СССР, 120, 573, 1958.
16. Б. Ф. Юдин, Г. А. Хачкурузов, Тр. Ин-та прикл. химии, 42, 132, 1959; A. D. Westland, Canad. J. Chem., 37, 1451, 1959.
17. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 28, 1136, 1954; М. Х. Карапетьянц, Лин Тин-чин, Acta scient. Natur. Univ. Szechuan., № 2, 105, 1958; D. F. C. Morris, Phys. a. Chem. Solids, 7, 214, 1958.
18. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 28, 353, 1954; 29, 938, 1328, 1955; 30, 1104, 1956.

APPROXIMATE CALCULATION OF NON-MONOTONOUSLY CHANGING PROPERTIES

M. Kh. Karapetyants (Moscow)

Summary

Based on some non-monotonously changing properties as example, the approximate estimation of such properties with the aid of the comparative calculation method has been shown possible.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНО- И ХИНОНПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛАМИНА

П. М. Бугай, А. С. Гольберкова и Л. М. Баженова

Значительный интерес для спектрографического исследования в различных растворителях представляют производные типа индофенола, которые являются уже окрашенными в кристаллическом состоянии, а в различных средах меняют свою окраску. В этом случае можно проследить за тем, как изменяется спектр поглощения этих веществ в нейтральной, щелочной и кислых средах.

Экспериментальная часть

Все исследуемые нами вещества синтезировались по известной в литературе методике: 4-хинонмоноанил [1], 4-окси-4'-хинонмоноанил (индофенол) [2], 4-метокси-4'-хинонмоноанил [3], 4-диметиламин-4'-хинонмоноанил [4], 4-диметиламин-4'-оксидифениламин [5].

Вещества и растворители тщательно очищались и спектрографировались на спектрофотометре СФ-4.

4-Хинонмоноанил ($C_6H_5 - N = C_6H_4 = O$). На рис. 1 представлены кривые спектров поглощения этого вещества в различных растворителях. Из рисунка видно, что кривые 1, 3, 5 спектров поглощения в видимой области практически очень мало отличаются одна от другой. 4-Хинонмоноанил в ледяной уксусной кислоте и в гексане дает аналогичный спектр поглощения. Спектр этанольного раствора в ультрафиолете отличается от спектров других растворов, у него имеются две дополнительные полосы с максимумами поглощения при 224; 285 мμ. Это различие в спектрах можно объяснить межмолекулярным взаимодействием этанола с веществом. В растворе уксусной кислоты с этим веществом соль не образуется.

Серная кислота оказывает сильное влияние на вещество и образует с ним соли комплексного типа и углубляет цвет от светло-желтого в гексане до голубого. Здесь в силу большого индукционного эффекта под влиянием сильного полярного растворителя H_2SO_4 и ее химического воздействия происходит образование ионной структуры вещества по аналогии с фиолетовым синим (как об этом сообщается в работе [6]), а также образуется комплексная сернокислая соль.

Этанольный раствор в присутствии 2 М алкоголята натрия также оказывает значительное влияние на спектры поглощения данного вещества, особенно в видимой области (кривая 4). В этом случае вещество образует соединения комплексного типа аналогично серной кислоте, а в присутствии кислорода воздуха оно окисляется, при этом чувствуется запах карбил-амина.

4-Окси-4'-хинонмоноанил (индофенол) ($HO - C_6H_4 - N = C_6H_4O = O$). Введение в *пара*-положение 4-хинонмоноанила *окси*-группы и образование 4-окси-4'-хинонмоноанила приводит к значительному углублению окраски самого вещества и изменению его химических свойств.

На рис. 2 и в таблице приводятся кривые спектров поглощения и данные о максимумах поглощения этого вещества в различных растворителях. Из рис. 2 видно, что кривые 1, 3 и 5 спектров поглощения этаноль-

ного, уксуснокислого и гексанового растворов мало отличаются друг от друга, только в далекой видимой области кривая 3 спектров поглощения имеет дополнительную полосу с максимумом поглощения при 760 мμ, видимо, за счет образования веществом комплексной соли с CH_3COOH .

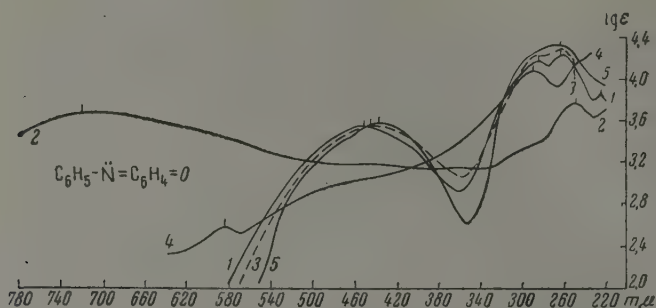


Рис. 1. Спектры поглощения 4-хинонмоноанила: 1 — в этаноле; 2 — в концентрированной серной кислоте; 3 — в ледяной уксусной кислоте; 4 — в этаноле + 2 М алкоголята натрия; 5 — в гексане

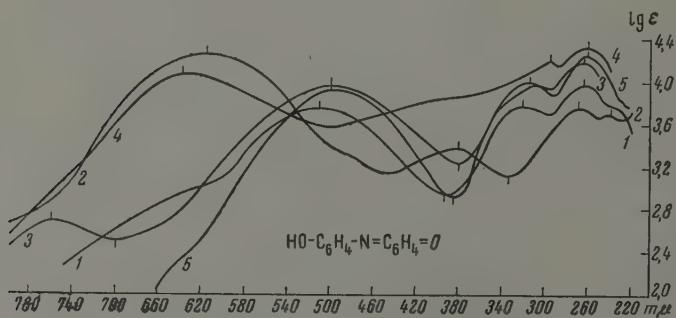


Рис. 2. Спектры поглощения 4-окси-4'-хинонмоноанила (индофенола): 1 — в этаноле; 2 — в концентрированной серной кислоте; 3 — в ледяной уксусной кислоте; 4 — в этаноле + 2 М алкоголята натрия; 5 — в гексане

В гексане (кривая 5) спектр поглощения вещества такой же, как и в уксуснокислом растворе, и окраска растворов их близка, а по характеру кривой она аналогична кривой этанольного раствора.

В этанольном растворе кривая спектров поглощения со своими полосами поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях находится несколько ниже по интенсивности поглощения по сравнению с подобными полосами кривых 3 и 5 спектров поглощения, а раствор окрашен более глубоко под влиянием полярного растворителя (кривые 1, 3, 5, таблица).

Спектр поглощения этого вещества в концентрированной серной кислоте значительно отличается от спектров этанольного и гексанового растворов. Здесь образуются новые полосы с максимумами поглощения при 236; 380 и 615 мμ и происходит значительное углубление цвета раствора: от красного в гексане до зелено-голубого. Все это говорит о большом изменении электронного сопряжения в молекуле вещества, образовании ионных структур и сернокислых комплексных солей.

Максимумы полос поглощения

Вещество	В эталоне		В концентрированной H_2SO_4		В ледяной CH_3COOH		В эталоне + 2Малкоголят натрия		В гексане	
	Ige	λ , мμ	Ige	λ , мμ	Ige	λ , мμ	Ige	λ , мμ	Ige	λ , мμ
4-Хинонмоноанил	3,84	224	3,77	252	4,24	266	4,05	293	4,33	265
	4,23	265	3,17*	425	4,15*	289	3,14*	430	3,55	440
	4,16	285	3,80	720	3,58	448	2,55	586	—	—
	3,56	450	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Окси-4'-хинон-моноанил	3,98	264	3,66	236	4,18	265	4,30	260	4,23	261
	3,77	320	3,79	268	3,98	310	4,18	296	4,00	315
	3,75	510	3,39	380	3,95	500	4,05	640	3,93	500
	—	—	4,24	615	2,68	760	—	—	—	—
4-Метокси-4'-хинонмоноанил	4,30	264	4,00	270	4,23	264	4,25	248	4,31	263
	4,11	315	3,58	383	4,00	303	4,23	295	4,09	310
	4,00	495	4,38	615	3,95	490	2,99	660	3,85	477
	—	—	—	—	2,70	760	—	—	—	—
4-Диметиламин-4'-хинонмоноанил	4,20	275	3,84	235	3,94	278	4,36	265	4,30	271
	3,68*	375	3,98	298	4,08	370	4,12*	603	3,84	352
	4,24	610	4,30	595	3,85	700	3,84	455	4,22	550
	—	—	—	—	—	—	—	—	3,92*	1000
4-Диметиламин-4'-оксидифениламин	4,18	292	3,00	258	4,30	285	4,38	257	3,49	275
	2,82	610	2,55	585	3,35	366	3,69	495	2,87*	353
	—	—	—	—	3,32	720	—	—	3,17	545

* Центры изгиба на кривых спектров поглощения.

В этанольном растворе в присутствии 2М алкоголята натрия происходит довольно существенное изменение спектра поглощения данного вещества, что показывает кривая 4 спектра поглощения. Алкоголят натрия оказывает значительное химическое воздействие на индофенол. В этом случае также образуются своеобразные соли фенолятного и комплексного типа и происходит углубление цвета (кривая 4 и таблица).

При дальнейшем воздействии 2М алкоголята натрия в присутствии кислорода воздуха может происходить окисление вещества и его разрушение, вплоть до образования карбиламина (чувствуется по запаху).

4-Метокси-4'-хинонмоноанил ($\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$). На рис. 3 представлены кривые спектров поглощения этого вещества в различных растворителях. По кривым 1 и 3 спектров поглощения видно, что вещество почти не изменяется в растворе ледяной уксусной кислоты, поэтому спектр поглощения этого раствора является идентичным с этанольным раствором. Только кривая 3 имеет в далекой видимой области новую полосу с максимумом поглощения при 760 мμ, видимо, за счет образования уксуснокислой комплексной соли.

Спектр поглощения вещества в гексане в ультрафиолетовой области совпадает своими полосами и максимумами поглощения с этанольным раствором, а максимум полосы в видимой области находится ниже и смещен на 18 мμ в сторону коротких длин волн по сравнению с подобным максимумом кривой 1 спектра поглощения (кривая 5).

В концентрированной серной кислоте вещество образует ионную структуру и соль комплексного типа. Поэтому резко изменяется спектр поглощения данного раствора, образуются новые полосы с максимумами поглощения при 383 и 615 мμ (рис. 3, кривая 2).

В этаноле в присутствии 2 М алкоголята натрия происходит небольшое изменение спектра поглощения по сравнению с этанольным раствором (кривые 4 и 1).

Общий характер спектра поглощения в ультрафиолете сохраняется, но полоса в видимой области сильно сужается и ее интенсивность поглощения резко снижается. На образование ионной структуры этого вещества алкоголят натрия оказывает меньший эффект, чем H_2SO_4 . Надо отметить, что при длительном воздействии алкоголята в присутствии кислорода воздуха происходит окисление вещества и разрушение, которое сопровождается выделением карбиламина.

4-Диметиламин-4'-хинонмоноанил $[(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}]$.

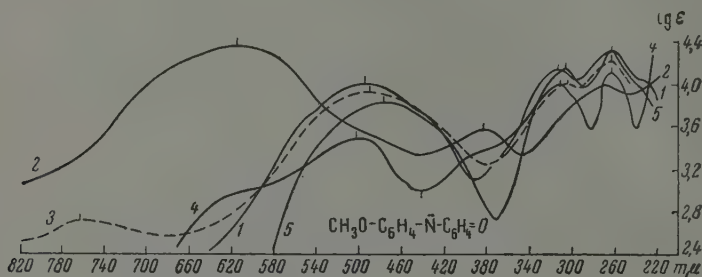


Рис. 3. Спектры поглощения 4-метокси-4'-хинонмоноанила: 1 — в этаноле; 2 — в концентрированной серной кислоте; 3 — в ледяной уксусной кислоте; 4 — в этаноле + 2 М алкоголят натрия; 5 — в гексане

Спектры поглощения фенолового синего снимались в различных нейтральных растворителях (циклогексане, ацетоне, метаноле и воде) и были получены максимумы полос с различными значениями в зависимости от полярности растворителя [7]. На рис. 4 представлены кривые спектров поглощения данного вещества в различных растворителях, а данные приводятся в таблице.

У этого соединения наиболее наглядно проявляется влияние растворителей на спектры поглощения. Только в крайнем ультрафиолете имеется полоса с максимумом поглощения, близким по значению для этанольного, гексанового, уксусного и алкогольатного растворов, но отличающихся по интенсивности поглощения, а дальше, в средней и длинноволновой областях, все кривые значительно отличаются между собой (кривые 1, 3, 4, 5 и таблица). Это различие в спектрах поглощения объясняется различной полярностью и природой растворителей.

Небольшие изменения в спектрах поглощения в растворе серной кислоты по сравнению с этанольным раствором объясняются тем, что ионная структура вещества имела место до взаимодействия с кислотой и поэтому здесь образуется дополнительно только сернокислая комплексная соль $[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+ = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^-]\text{H}_2\text{SO}_4$.

В растворе ледяной уксусной кислоты происходит значительное изменение спектра поглощения (кривая 3), в ультрафиолете образуется новая полоса с максимумом поглощения при 370 мμ, а в видимой области происходит смещение максимума полосы в длинноволновую часть спектра на 90 мμ по сравнению с подобным максимумом кривой 1. Видимо, некоторое отличие спектра поглощения в ледяной уксусной кислоте со спиртовым и сернокислым растворами связано с более благоприятными условиями окисления кислородом воздуха в этой среде.

Еще более сильное влияние, чем предыдущие растворители, оказывает 2 М алкогольат натрия на исследуемое вещество. Кривая 4 показывает спектр поглощения данного раствора. В ультрафиолете кривая 4 имеет полосу с максимумом поглощения, подобную полосе этанольного

раствора, но имеющаяся широкая полоса с максимумом поглощения при 455 мμ резко отличает ее от подобных полос кривых 1, 2 и 3.

Надо полагать, что процесс окисления вещества в этанол-алкогольном растворе происходит более быстро, чем в вышеуказанных кислых средах.

В гексановом растворе спектр поглощения вещества значительно отличается от спектров поглощения в других растворителях (рис. 4, кривая 5); в ультрафиолете образуются две полосы с максимумами поглощения, а в видимой области максимум полосы смещен на 60 мμ в сторону коротких

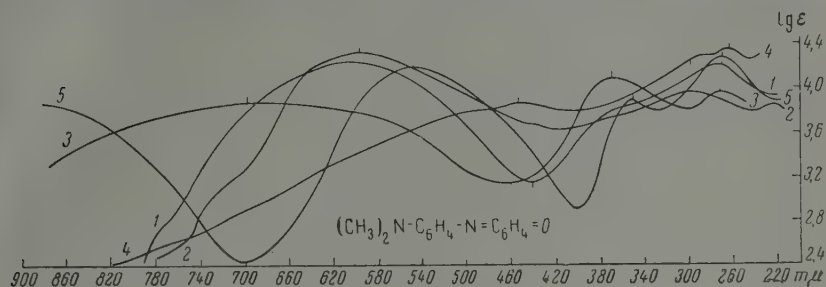


Рис. 4. Спектры поглощения 4-диметиламин-4'-хинонмоноанила: 1 — в этаноле; 2 — в концентрированной серной кислоте; 3 — в ледяной уксусной кислоте; 4 — в этаноле + 2 M алкоголят натрия; 5 — в гексане

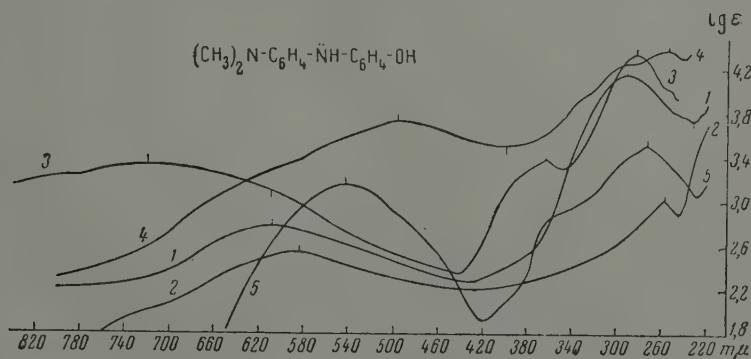


Рис. 5. Спектры поглощения 4-диметиламин-4'-оксибифениламина: 1 — в этаноле; 2 — в концентрированной серной кислоте; 3 — в ледяной уксусной кислоте; 4 — в этаноле + 2 M алкоголят натрия; 5 — в гексане

длин волн по сравнению с подобным максимумом кривой 1 спектра поглощения (этанольного раствора). Кроме того, в далекой видимой области образуется еще одна широкая полоса с центром изгиба на кривой при 1000 мμ. Из сравнения спектров поглощения вещества в гексановом и этанольном растворах видно, что этанол как полярный растворитель оказывает своеобразное влияние на спектр вещества, и поэтому он резко отличается от спектра гексанового раствора (кривые 5 и 1 и таблица).

4-Диметиламин-4'-оксибифениламин $[(CH_3)_2N-C_6H_4-NH-C_6H_4-OH]$. Из рис. 5 видно, что растворители по-разному оказывают влияние на спектры поглощения вещества. Кривая 1 показывает спектр этанольного раствора, который в видимой области в значительной мере копирует кривую сернокислого раствора. В ультрафиолетовой области максимум полосы этанольного раствора стоит значительно выше по интенсивности поглощения и смещен на 17 мμ в сторону длинных волн по сравнению с аналогичным максимумом гексанового раствора.

Концентрированная серная кислота с данным веществом образует соль, поэтому и спектр этого раствора в ультрафиолете резко отличается от кривой 1 спектра поглощения. Максимум полосы в ультрафиолете значительно смещен в коротковолновую область и падает по интенсивности поглощения, а это — основной признак простого солеобразования [8].

Ледяная уксусная кислота почти не образует соли аммонийного типа, но является более благоприятной средой для окислительных процессов. Это положение хорошо иллюстрируется кривой 3 спектров поглощения. В ультрафиолете кривая 3 имеет одну полосу с максимумом поглощения, которая мало отличается от такой же полосы кривой 1 спектров поглощения, но в то же время в уксуснокислом растворе появляется еще одна полоса с максимумом поглощения при 366 мμ, а широкая полоса в видимой области возрастает по интенсивности поглощения и максимум ее значительно смещается в сторону длинных волн.

Кривая 4 представляет спектр поглощения данного вещества в этаноалкогольном растворе. Алкоголят натрия оказывает на вещество химическое воздействие и поэтому полученный спектр поглощения значительно отличается от спектра этанольного раствора (кривая 1). Под действием алкоголята натрия в присутствии кислорода воздуха происходит не только окисление до образования хиноидного производного, но и дальше, до разложения вещества на более простые продукты окисления [1].

В гексане спектр поглощения вещества, так же как и в предыдущем случае, значительно отличается от спектра этанольного раствора (кривые 5 и 1, таблица). В ультрафиолете кривая 5 спектров поглощения имеет полосу с максимумом поглощения, которая стоит ниже по интенсивности поглощения и смещена в коротковолновую область, а в видимой области максимум полосы стоит выше по интенсивности поглощения и намного смещен в сторону коротких волн по сравнению с такой же полосой кривой 1.

Рассматривая вышеописанные вещества с точки зрения хромофорно-ауксохромной теории красителей, надо отметить, что в качестве хромофора здесь представлен хинонмоноанил. Введение в *n*-положение таких ауксохромных групп, как —ОН и CH_3O —, вызывает батохромное смещение, а группа $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ смещает спектры поглощения и полосы в видимой области еще дальше в длинноволновую область. Все это связано с усилением электронного сопряжения и образованием ионных структур в молекулах исследуемых веществ.

В соответствии с этим спектры поглощения хинонпроизводных дифениламина охватывают как ультрафиолетовую, так и видимую области. Полосы поглощения в коротковолновой области в значительной мере отражают характерные полосы дифениламина и его окси- и метоксипроизводных [9].

Можно считать, что имеющиеся в видимой области для этих веществ полосы поглощения характерны для хиноидной структуры данных соединений. Здесь с введением ауксохромных групп происходит значительное батохромное смещение и возрастание полос поглощения по интенсивности, в зависимости от характера заместителя и природы растворителя.

Выводы

1. Спектрографическим исследованием было установлено, что все окси- и метоксихинонмоноанилы ведут себя аналогично в исследуемых растворителях. Спектры уксуснокислых, этанольных и гексановых растворов очень близки между собой, но все же заметно влияние полярных растворителей.

Концентрированная серная кислота оказывает сильное влияние на спектры поглощения всех веществ. Здесь образуются ионные структуры и соли комплексного типа, и происходит углубление цвета растворов.

В алкогольной среде происходят значительные химические, а следовательно, и спектрографические изменения. В этом случае также происходит процесс образования ионных структур и солей комплексного типа с алкоголем натрия, а также идут и процессы глубокого окисления.

2. 4-Диметиламин-4'-хинонмоноанил и 4-диметиламин-4'-оксидифениламины также во многом проявляют одинаковые свойства по отношению к ватым растворителям.

Спектры поглощения серноокислотных растворов наиболее близко приближаются к спектрам этанольных растворов. Вещество, содержащее оксигруппу, более легко образует соли с серной кислотой, чем вещество с хиноидной структурой, последнее образует ионную структуру и комплексную соль.

Ледяная уксусная кислота оказывает большее влияние на спектры поглощения, чем серная кислота, в силу более благоприятных условий окисления в этой среде.

Алкоголят натрия оказывает существенное воздействие на окисление этих веществ в присутствии кислорода воздуха.

В гексане спектры поглощения значительно отличаются от спектров поглощения этанольных растворов.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила
9. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wandrowski, *Monatsh. Chem.*, **9**, 133, 1888.
2. R. Hirsch, *Ber.*, **13**, 1909, 1880; R. Möhlau, *Ber.*, **16**, 2843, 1883.
3. R. Willstätter u. H. Kulbi, *Ber.*, **42**, 4140, 1909.
4. R. Möhlau, *Ber.*, **16**, 2851, 1883.
5. R. Jnehm, *Ber.*, **35**, 3085, 1902.
6. Р. Венкатараман, *Химия синтетических красителей*, т. 1, II., 1956, стр. 381, 389; G. Brooker, R. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3214, 1941.
7. E. Branch, B. Tolbert, W. Lowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1693, 1945; R. Katzenellenbogen, E. Branch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1978, 1947.
8. П. М. Бугай, *Ж. общ. химии*, **27**, 3234, 1957.
9. П. М. Бугай, *Тр. Харьковск. политехн. ин-та, сер. хим.-техн.*, **4**, 65, 1954; **8**, 15, 1957; **18**, 35, 1958.

EFFECT OF SOLVENTS ON THE ABSORPTION SPECTRA OF SOME AMINO-AND QUINONE DERIVATIVES OF DIPHENYLAMINE

P. M. Bugai, A. S. Gol'berkova and L. M. Bagenova (Khar'kov)

Summary

Spectroscopic investigations have shown that all hydroxy- and methoxy-quinone-monoanils behave similarly in ethanol, conc. H_2SO_4 , glacial acetic acid, ethanol + 2M sodium ethylate and hexane. The spectra of the acetic acid, ethanol and hexane solutions are close to each other. Concentrated sulfuric acid exerts a strong effect on the absorption spectra of all substances. In this case salts both of the ammonium and of the oxonium type are formed and there is a deepening of the color of the solutions. Marked chemical and consequently spectrographical changes occur in alcoholic solution, oxidative processes taking place. 4-dimethylamino-4'-quinone-monoanil and 4-dimethylamino-4'-hydroxy-diphenylamine also exhibit similar properties in the above solvents. The absorption spectra of the sulfuric acid solutions are the most similar to those of ethanol solutions. The hydroxyl-containing compound forms salts with sulfuric acid more easily than the compound with the quinoid structure. Glacial acetic acid has a greater influence on the absorption spectra than sulfuric acid, owing to more favorable oxidation conditions in the former. Sodium alcoholate greatly enhances oxidation of these compounds in the presence of air. The absorption spectra of the hexane solutions differ considerably from those of the ethanol solutions.

ВТОРИЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА В ЩЕЛЕВОЙ ЯЧЕЙКЕ

Н. П. Гнусин

Щелевая ячейка применяется обычно для оценки способности электролитов давать на электродах равномерное или неравномерное распределение металла. С точки зрения теории, решение задачи о распределении металла на электроде сводится к нахождению распределения тока. Если последнее известно, то благодаря наличию простой связи между плотностью тока и весом металла через выход по току легко определить и характер распределения металла. Теоретически задача первичного распределения тока, т. е. в отсутствие поляризуемости, была решена автором совместно с Г. Н. Зражевским ранее [1]. В настоящей статье делается попытка теоретически и экспериментально решить задачу о вторичном распределении тока при допущении линейной связи между поляризацией и плотностью тока.

Для расчета была выбрана ячейка, отношение ширины h к длине l_0 у которой составляло $h : l_0 = 1 : 1,9$. Ячейка таких размеров, согласно вычислению [1], имеет показатель неравномерности первичного распределения тока T , равный 5,00, с точностью до 0,1%. В качестве показателя неравномерности распределения тока при этом принимается отношение максимальной плотности $D_{\text{макс}}$ тока к минимальной $D_{\text{мин}}$, т. е.

$$T = \frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{мин}}}.$$

Из теории подобия следует, что при наличии линейной зависимости поляризации от плотности тока для геометрически подобных щелевых ячеек существует функция F , которую можно представить в виде

$$T = F(\vartheta). \quad (1)$$

Величина ϑ под знаком функции является критерием электрохимического подобия, равным

$$\vartheta = \frac{\alpha}{\rho l_0}, \quad (2)$$

где α — поляризуемость, характеризуемая крутизной кривой зависимости поляризации η от плотности тока D_n и равная

$$\alpha = \frac{d\eta}{dD_n};$$

ρ — удельное сопротивление электролита, l_0 — линейный размер электролизера. Окончательным решением задачи, поставленной в данной работе, является раскрытие вида функции F в равенстве (1).

В литературе [2] неоднократно указывалось, что действие поляризуемости формально совпадает с действием тонкого слоя вещества, обладающего большим удельным сопротивлением, в том случае, если этим веществом покрыта поверхность электрода. Линейной зависимости поляризации от плотности тока отвечает постоянная толщина слоя данного вещества. Воспользовавшись такого рода указанием, попытаемся найти связь между критерием электрохимического подобия ϑ и толщиной σ предполагаемого слоя вещества, обладающего удельным сопротивлением ρ_l .

Поляризуемость α , входящая в равенство (2), может быть следующим образом выражена через изменение потенциала на границе электролита с электродом:

$$\alpha = - \frac{dV}{dD_n} \quad (3)$$

На основании дифференциального закона Ома применительно к слою вещества получаем

$$dV = -dD_n \rho_1 \sigma. \quad (4)$$

Из соотношений (3) и (4) следует, что

$$\alpha = \rho_1 \sigma, \quad \text{а} \quad \vartheta = \frac{\sigma \rho_1}{l_0 \rho} \quad (5)$$

Если в качестве вещества рассматриваемого слоя выбрать электролит ванны, то при $\rho_1 = \rho$ оказывается, что

$$\vartheta = \frac{\sigma}{l_0} \quad (6)$$

На рис. 1 показана принципиальная схема щелевой ячейки. При задании на границе электролита с электродом $y = 0$ постоянного потенциала на линии $y = \sigma$ создадутся условия, эквивалентные действию проводящего слоя электролита толщиной σ или эквивалентные наличию критерия электрохимического подобия, равного, согласно (6), отношению σ/l_0 . Следовательно, электрическое поле ячейки шириной h с наличием поляризуемости, соответствующей критерию электрохимического подобия σ/l_0 , должно совпадать с электрическим полем ячейки шириной $h + \sigma$, полученным в предположении отсутствия поляризуемости.

Для рассматриваемой задачи преобразование формулы (15) в [1] позволяет получить

$$T = \frac{1}{4} e^{\pi/2 (h/l_0 + \sigma/l_0)} = \frac{1}{4} e^{\pi/2 (h/l_0 + \vartheta)}. \quad (7)$$

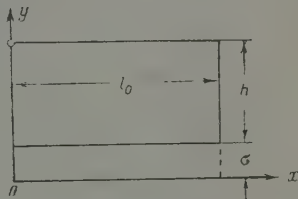


Рис. 1. Принципиальная схема щелевой ячейки к расчету вторичного распределения тока

Результаты расчета, произведенного по равенству (7), приведены в виде кривой 2 на рис. 2. По ходу кривой видно, что данная формула может быть использована только для очень малых значений h/l_0 , не превышающих 0,03. При значениях h/l_0 , больших, чем указанная величина, при расчете получается большая ошибка. Эта ошибка определяется, во-первых, погрешностью, которую включает в себя исходная формула, предназначенная для расчетов при $h/l_0 + \sigma/l_0 \leq 0,5$, во-вторых, нарушением линейной связи между потенциалом и плотностью тока на границе $y = \sigma$ и, в-третьих, из ошибки в формуле (6). Все эти три погрешности растут по мере увеличения относительной толщины рассматриваемого слоя.

Первая ошибка в расчете может быть устранена, если пользоваться для вычисления величины $T = D_{\text{макс}}/D_{\text{мин}}$ выражением

$$T = \frac{\left. \frac{\partial V}{\partial y} \right|_{y=\sigma, x=0}}{\left. \frac{\partial V}{\partial y} \right|_{y=0, x=l_0}} \quad (8)$$

Вторая ошибка, связанная с нарушением линейной связи между плотностью тока и потенциалом в условиях щелевой ванны, сравнительно невелика. Расчетная проверка показывает, что кривая зависимости между нормальной составляющей вектора плотности тока к оси от потенциала на границе $y = \sigma$ даже при больших значениях σ/l_0 близка к прямой ли-

ний. На рис. 3 приводятся результаты расчета этой зависимости для случая $\sigma/l_0 = 0,5$.

Третью ошибку можно исключить, если рассчитывать \mathcal{E} по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{V|_{y=\sigma}|_{x=0} - V|_{y=\sigma}|_{x=l_0}}{(D_n|_{y=\sigma}|_{x=0} - D_n|_{y=\sigma}|_{x=l_0})\rho l_0}, \quad (9)$$

где V — потенциалы, а D_n — плотности токов в соответствующих точках ячейки.

Путем преобразования формулы (4) в [1] для интересующих нас величин было найдено

$$V|_{y=\sigma}|_{x=0} = \rho \frac{I_0}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \ln \frac{\operatorname{ch}(an) + \sin C}{\operatorname{ch}(an) - \sin C}, \quad (10)$$

$$V|_{y=\sigma}|_{x=l_0} = 2\rho \frac{I_0}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \ln \frac{\operatorname{ch}[b(2n-1)] + \sin C}{\operatorname{ch}[b(2n-1)] - \sin C}, \quad (11)$$

$$D_n|_{y=\sigma}|_{x=0} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial V}{\partial y}|_{y=\sigma}|_{x=0} = -\frac{I_0}{h+\sigma} \cos C \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \frac{\operatorname{ch}(an)}{\operatorname{ch}^2(an) - \sin^2 C}, \quad (12)$$

$$D_n|_{y=\sigma}|_{x=l_0} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial V}{\partial y}|_{y=\sigma}|_{x=l_0} = -\frac{2I_0}{h+\sigma} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\operatorname{ch}[b(2n-1)]}{\operatorname{ch}^2[b(2n-1)] - \sin^2 C}. \quad (13)$$

В приведенных соотношениях

$$a = \frac{\pi}{h/l_0 + \sigma/l_0}, \quad b = \frac{\pi}{2(h/l_0 + \sigma/l_0)} \quad \text{и} \quad C = \frac{\pi}{2(h/l_0 + \sigma/l_0)} \frac{\sigma}{l_0}.$$

Результаты расчета зависимости между T и \mathcal{E} по формулам (8) и (9) в виде точек, отмеченных крестом, нанесены на рис. 2.

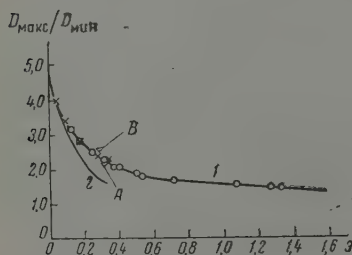


Рис. 2

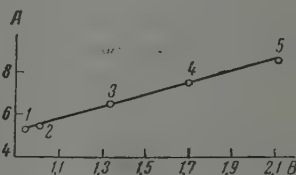


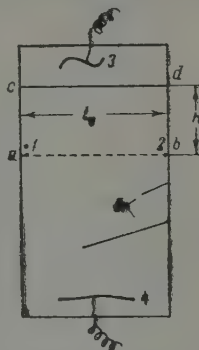
Рис. 3

Рис. 2. Связь между показателем неравномерности распределения тока и критерием электрохимического подобия: 1 — истинная зависимость; 2 — рассчитанная по упрощенной формуле (7); точка А соответствует поляризационной кривой 2 рис. 5; точка В соответствует поляризационной кривой 1 рис. 5

Рис. 3. Зависимость между потенциалом и нормальной составляющей вектора плотности тока к электроду для случая, когда $\sigma/l_0 = 0,5$; А — величина, пропорциональная плотности тока ($A = \frac{h}{I_0 \cos \frac{\pi y}{2h}} D_n$); В — величина пропорциональная потенциалу ($B = \frac{\pi}{\rho I_0 2,3} V$); 1—, 2—, 3—, 4—, 5— расчетные точки.

Рассмотренный теоретический метод, к сожалению, не дает возможности вычислять точки кривой, соответствующие значениям \mathcal{E} , много большим 0,3, так как при σ , стремящейся к бесконечности, величины T и \mathcal{E} стремятся к пределу, при котором \mathcal{E} оказывается не более 0,4. Вычисление данных для значений \mathcal{E} , близких к предельному, затруднено тем, что в выражениях (10), (12), (11) и (13) ряды, отмеченные знаками сумм, становятся медленно сходящимися.

Рис. 4. Схема электролизера для моделирования электрического поля в щелевой ячейке: 1 и 2 — положения зондов; 3 и 4 — электроды; 5 — экраны



Решение задачи о вторичном распределении тока методом осциллографического моделирования. Для экспериментального решения поставленной задачи был применен метод осциллографического моделирования. С этой целью была использована прямоугольная ячейка, изображенная на рис. 4. Пространство одного электрода отделялось от пространства другого при помощи перегородки cd . Между концом перегородки c и боковой стенкой ванны имелся зазор, выполняющий роль «щелевого анода». На месте предполагаемой границы электролита с электродом (линия ab) был установлен сдвоенный зонд 1, который мог перемещаться вдоль этой границы. Одинарный зонд неподвижно помещался в точке 2. Электроды 3 и 4 располагались по обе стороны перегородки cd , вне пределов пространства изучаемой области $abdc$. Условия на границе ab менялись путем изменения формы и расположения электрода 4, а также путем установки внутри ванны различных экранов 5. С вертикальными пластинами осциллографа соединялись концы сдвоенного зонда, а с горизонтальными — один из концов сдвоенного зонда и одинарный зонд. Если при данной установке электрода 4 и экранов 5 один из концов отрезка луча на экране осциллографа описывал прямую линию, что соответствует линейной связи между потенциалом и плотностью тока, то производились измерения величин, необходимых для определения показателя неравномерности и критерия электрохимического подобия.

Показатель неравномерности распределения тока T рассчитывался по формуле

$$T = \frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{мин}}} = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}, \quad (14)$$

где ΔV_1 — разность потенциалов на сдвоенном зонде в позиции 1 и ΔV_2 — эта же разность потенциалов в положении 2.

Формула для расчета критерия электрохимического подобия была получена из следующих соображений. В выражение

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha}{\rho l_0}$$

входит значение α , равное

$$\alpha = \frac{\Delta V_3}{\Delta D_n},$$

где ΔV_3 — разность потенциалов между точками a и b , а $\Delta D_n = D_{\text{макс}} -$

— $D_{\text{мин}}$. Но так как

$$D_{\text{макс}} = \frac{\Delta V_1}{\rho \Delta l} \text{ и } D_{\text{мин}} = \frac{\Delta V_2}{\rho \Delta l},$$

где Δl — расстояние между концами сдвоенного зонда, то из приведенных соотношений следует, что

$$\Delta D_n = \left(\frac{\Delta V_1 - \Delta V_2}{\rho \Delta l} \right),$$

а

$$\vartheta = \frac{\Delta V_3}{\Delta V_1 - \Delta V_2} \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (15)$$

Значения величин ΔV_1 , ΔV_2 и ΔV_3 измерялись при помощи лампового вольтметра переменного тока, который включался после проверки подбора граничных условий на осциллографе.

Расстояние между концами зонда определялось путем непосредственного измерения и уточнялось при помощи специальной калибровки в прямоугольной ванне, имеющей равномерное электрическое поле. В поле этой ванны на достаточно большом удалении от сдвоенного зонда устанавливался одиночный зонд. Между концом последнего и одним из концов сдвоенного зонда при помощи линейки измерялось расстояние Δl_1 . Затем производилось измерение соответствующей разности потенциалов ΔU_0 . Одновременно измерялась разность потенциалов между концами сдвоенного зонда ΔU . Искомое расстояние Δl вычислялось по формуле

$$\Delta l = \Delta l_1 \frac{\Delta U}{\Delta U_0}.$$

В проведенном исследовании применялись электронный осциллограф ЭО-7 и ламповый вольтметр ЛВ-9. Питание приборов производилось от сети переменного тока через стабилизатор напряжения СТ-250. Прямоугольная ванна имела размеры $200 \times 400 \text{ мм}^2$ при толщине слоя электролита 25 мм. Сила тока поддерживалась 250—300 ма. Электролит состоял из сульфата меди и серной кислоты и имел удельное сопротивление $\sim 20 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Расстояние между концами двойного зонда составляло 6 мм.

Результаты измерения представлены на рис. 2. Экспериментальные точки обведены кружками. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов исследования показывает их практически полное совпадение. Опытные и вычисленные точки искомой функции хорошо располагаются на одной и той же кривой I рис. 2.

Влияние формы поляризационной кривой на точность расчета. При установлении вида функции, связывающей показатель равномерности распределения тока и критерий электрохимического подобия, принималась во внимание линейная связь между потенциалом и плотностью тока. Для реальных электролитов эта связь, как правило, отлична от линейной. Поэтому возникает вопрос, насколько приемлемы полученные данные для использования их при исследовании электролитов с нелинейными граничными условиями.

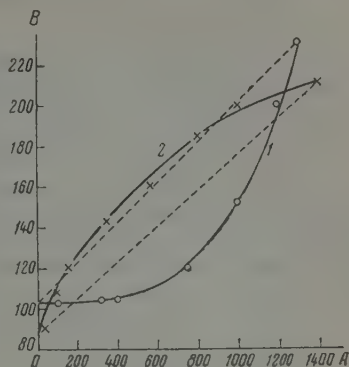
Применяемая в настоящем исследовании методика осциллографического моделирования позволяет установить граничные условия на интересующей нас линии ab такими, которые отвечают не только линейной зависимости поляризации от плотности тока, но и любой другой форме поляризационной кривой. При существующей измерительной схеме опыта при помощи лампового вольтметра удалось сделать проверку для ряда случаев, в которых поляризационные кривые были обращены вогнутостью вверх и вниз.

На рис. 5 приведены соответствующие поляризационные кривые, обращенные одна вогнутостью вверх (кривая I), и другая — вогнутостью вниз

(кривая 2). Плотность тока на графике отложена по оси ординат и выражена в единицах разности потенциалов сдвоенного зонда, которой она пропорциональна. Соответствующие точки для приведенных кривых, рассчитанные по формулам (14) и (15), нанесены на рис. 2.

Для поляризационной кривой, обращенной вогнутостью вверх, соответствующая точка A располагается почти на калибровочной кривой гра-

Рис. 5. Кривые поляризации с различной вогнутостью, исследованные в отношении установления связи между T и \mathcal{E} ; A' — разность потенциалов между исследуемой точкой на границе ab и точкой b ($m\phi$) (см. рис. 4); 1, 2, B — разность потенциалов между концами сдвоенного зонда ($m\phi$), пропорциональная плотности тока



фика. Интересно отметить, что проверка других случаев для вогнутых вверх поляризационных кривых даст аналогичный результат, позволяющий сделать вывод о том, что ошибка, введенная в расчет формой поляризационной кривой с вогнутостью, обращенной вверх, невелика, и этой ошибкой, по-видимому, часто можно пренебречь.

Несколько бо́льшая ошибка имеет место при поляризационных кривых с обратной вогнутостью. Как видно, точка B , соответствующая этому случаю, лежит несколько выше точек калибровочной кривой.

Дать удовлетворительное теоретическое объяснение такого рода влиянию формы поляризационной кривой на связь между показателем T и критерием электрохимического подобия \mathcal{E} , выявившемуся в данном исследовании, пока еще не представилось возможным. Впрочем, количественная оценка величины ошибки, связанной с формой кривой поляризации, по нашему мнению, заслуживает особого внимания и должна явиться предметом самостоятельного исследования.

Выводы

1. Решена задача о вторичном распределении тока в щелевой ячейке в предположении линейной связи между поляризацией и плотностью тока. Результаты решения даны в виде зависимости между показателем неравномерности T и критерием электрохимического подобия \mathcal{E} при выбранном постоянном значении h/l_0 .

2. Дано экспериментальное решение задачи о вторичном распределении тока в щелевой ячейке методом осциллографического моделирования. При этом экспериментальные данные подтвердили справедливость теоретических результатов.

3. Показатель неравномерности распределения тока $T = D_{\max}/D_{\min}$ практически мало изменяется при изменении формы кривой поляризации.

Белорусский институт инженеров
железнодорожного транспорта

Поступила
20. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Гнусин, Г. Н. Зражевский, Ж. физ. химии, 32, 1003, 1958.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багодский, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. Московск. ун-та, 1952.

SECONDARY DISTRIBUTION OF CURRENT IN A SLIT CELL

N. P. Gnusin (Gomel)

S u m m a r y

The problem of the secondary distribution of current in a slit cell has been solved, assuming linear relation between polarization and current density. The solution is given in the form of an expression relating the non-uniformity parameter T with the electrochemical similarity criterion E for a given constant value of the ratio between width and length of the cell. An experimental solution of the secondary current distribution in a slit cell has been given by the method of oscillographic similitude, the experimental data confirming the validity of the theoretical results. It has been found that $T = \frac{D_{\max}}{D_{\min}}$ remains practically constant with change in the shape of the polarization curve.

ОБ АДДИТИВНОСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО МОЛЬНОГО ОБЪЕМА

Н. Д. Литвинов

Для установления структуры молекулы вещества широкое применение нашли молекулярная рефракция R и молекулярный парахор P^* . При всей своей практической ценности рефракция и парахор обладают и некоторыми отрицательными качествами. Например, затруднительно измерять коэффициент преломления интенсивно окрашенных жидкостей, а следовательно, получить опытное значение рефракции. Поверхностное натяжение, как известно, очень сильно зависит от присутствия в жидкости примесей поверхностноактивных веществ, от которых иногда бывает очень трудно избавиться, а это приводит к весьма заметному изменению опытной величины парахора.

Сказанное выше наводит на мысль о желательности иметь в своем распоряжении другие величины, которые, подобно рефракции и парахору, обладали бы аддитивными свойствами.

Фрейнд [1] предложил некоторую функцию вязкости R , реохор, обладающую свойством аддитивности:

$$R = \frac{\eta^{1/2} M}{d}, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес жидкости, η и d — соответственно вязкость и плотность жидкости при одинаковой температуре.

Автор утверждает, что реохор не зависит от температуры и может быть получен как сумма реохоров атомных и структурных инкрементов. Однако степень $1/8$ заставляет отнести настороженно к формуле (1). Такая степень в большой мере «обезличивает» объект исследования.

Вязкость жидкости может быть использована и по-другому.

А. И. Бачинский [2] предложил следующую формулу для зависимости текучести жидкости (величины обратной вязкости) от удельного объема жидкости:

$$z = \frac{v - \omega}{C}, \quad (2)$$

где z и v — соответственно текучесть и удельный объем, взятые при одинаковой температуре, ω и C — постоянные, характеризующие данную жидкость.

Физический смысл ω легко установить. Текучесть не может быть меньше нуля, следовательно, пределом разности $v - \omega$ будет нуль. Это значит, что ω есть предельный удельный объем жидкости, который она может принять при понижении температуры.

Физический смысл постоянной C , к сожалению, до сего времени неясен. Ни сам Бачинский, ни позднейшие исследователи не смогли удовлетворительно истолковать смысл этой постоянной.

Если ω умножить на молекулярный вес M , то получится предельный мольный объем жидкости.

Можно предположить, что при достижении предельного объема частицы жидкости располагаются относительно друг друга так, чтобы обеспечить этот наиболее малый объем, что, в свою очередь, будет определяться формой частиц, иначе говоря, числом атомов, составляющих частицу, и их взаимным расположением. Последнее приводит к гипотезе об аддитивности предельного мольного объема.

Маловероятно, чтобы формула Бачинского была применима до температуры плавления вещества, так как структура жидкости вблизи температуры плавления меняется. Поэтому предельный мольный объем, полученный из формулы (2), является условным. Это тот объем, который был

* В дальнейшем для сокращения слово «молекулярный» будем опускать.

бы при охлаждении жидкости до температуры плавления, если бы жидкость не меняла своей структуры. Предельный мольный объем хотя и является до известной степени условным, тем не менее, по своему физическому смыслу является действительно объемом, поэтому в соответствии с терминологией, введенной Сегденом, предельный мольный объем целесообразно назвать «молекулярный ортохор» или, для краткости, просто «ортохор» и обозначить его символом Or . Таким образом,

$$Or = \omega M. \quad (3)$$

Бачинский в своей статье [2] также указывает на аддитивность предельного мольного объема, но не развивает этой своей гипотезы.

Поскольку в формулу Бачинского входят две постоянные: ω и C , то для вычисления ω постоянная C должна быть исключена, что достигается решением системы двух уравнений для одного и того же вещества при двух разных температурах. Тогда

$$\omega = \frac{d_1 \eta_1 - d_2 \eta_2}{\eta_1 - \eta_2}, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют температурам t_1 и t_2 . Окончательно:

$$Or = \frac{d_1 \eta_1 - d_2 \eta_2}{\eta_1 - \eta_2} M. \quad (5)$$

По определению, ортохор как предельный мольный объем не должен зависеть от температуры.

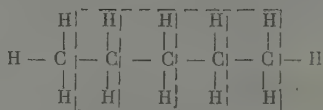
Пользуясь данными справочников [3—10] и оригинальных статей [2, 11—32] для вязкости и плотности по различным гомологическим рядам (всего использовано 71 вещество), удалось получить 240 значений ортохора CH_2 -группы, откуда средняя величина ортохора CH_2 -группы оказалась равной

$$Or_{\text{CH}_2} = 17,316.$$

Имея 240 цифровых значений, можно применить законы больших чисел и подсчитать абсолютную вероятную ошибку, которая оказалась равной $\pm 0,01$.

Поскольку свойства молекул зависят не только от атомов, входящих в состав молекулы, но и от характера связей между ними, то правильное учитывать не ортохоры отдельных атомов, а ортохоры связей между различными атомами.

Если взять углеводород жирного ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, то его ортохор составит из $(n - 1)$ ортохоров CH_2 -групп и 4 ортохоров $(\text{C} - \text{H})$ -связей, как это следует из схемы



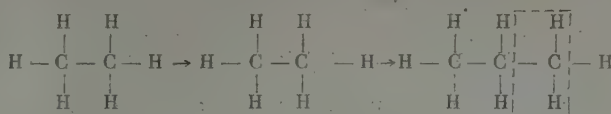
Зная ортохор соединения, вычтя из него $(n - 1)$ ортохоров CH_2 -групп и поделив разность на 4, можно получить ортохор $(\text{C} - \text{H})$ -связи.

Используя данные для 21 соединения жирного ряда, был получен ортохор $(\text{C} - \text{H})$ -связи:

$$Or_{\text{C-H}} = 6,722.$$

Поскольку ортохор CH_2 -группы вычислялся по соединениям, в которых CH_2 -группа присоединялась обязательно к углероду, то ее включение обуславливало образование дополнительно одной $(\text{C} - \text{C})$ -связи

и двух (C — H)-связей, как это следует из схемы



следовательно, ортохор CH_2 -группы состоит из одного ортохора (C — C)-связи и двух ортохоров (C — H)-связи. Отсюда легко подсчитать ортохор (C — C)-связи:

$$Or_{\text{C}-\text{C}} = 3,872.$$

Имея в своем распоряжении ортохоры (C — C)- и (C — H)-связей, уже нетрудно по другим соединениям рассчитать ортохоры и различных других связей.

Таблица 1

Таблица ортохоров связей



№	Связь	Число полученных значений	Or связи	Or связи (требуется уточнения)	Or связи (ориентировочно)	№	Связь	Число полученных значений	Or связи	Or связи (требуется уточнения)	Or связи (ориентировочно)
1	C — H	21	6,722			13	C — S	7		10,835	
2	C — C	—	3,872			14	C = S	4		23,184	
3	C = C	52	10,621			15	O — H	25	10,677		
4	C — O	52	5,722			16	O = S	1			17,070
5	C = O	41	13,483			17	N — H	28	7,375		
6	C — N	41	3,725			18	N — O	5		13,186	
7	C = N	4		14,525		19	N = O	16	11,563		
8	C ≡ N	14	19,755			20	N — N	2			8,641
9	C — F	1			14,074	21	N — Cl	1			29,075
10	C — Cl	34	21,461			22	Br — Br	1			45,999
11	C — Br	21	26,018			23		51	—6,101		
12	C — J	10	33,773			24		4		—1,258	

Таблица 2

Результаты проверки аддитивности ортохора

Величина отклонения (абсолютная)	Число отклонений	%
0÷1	168	49
1÷2	91	27
2÷3	42	12
3÷4	20	6
4÷5	7	2
>5	14	4
Всего	342	100

Таблица 3

Результаты проверки аддитивности ортохора

Величина отклонения (абсолютная)	Число отклонений	%
0÷1	168	49
0÷2	259	76
0÷3	301	89
0÷4	321	94
0÷5	328	96
Всего	342	100

Полученные результаты представлены в табл. 1. В третьей графе таблицы указано число веществ, использованных для вычисления ортохора данной связи, при этом ортохор связи брался как среднее арифметическое из всех расчетов по данной связи. В четвертой, пятой и шестой графах приведены средние значения ортохоров связей. Данные четвертой графы можно считать достаточно надежными, данные пятой графы требуют уточ-

нения, так как получены по сравнительно небольшому числу опытных величин. Наконец, данные шестой графы приводятся как ориентировочные.

Пользуясь табл. 1 ортохоров связей и опытными данными для 342 веществ, была осуществлена проверка аддитивности предельного мольного объема путем сравнения его значений, полученных как сумма ортохоров связей и опытных величин. Результат проверки приведен в табл. 2 и 3.

Таблица 4

Таблица для сравнения изменения рефракции, парахора и ортохора у разных изомеров

Аддитивные величины	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2:\text{CHOSH}$
<i>R</i>	16,065	16,065	17,112	17,230
<i>P</i>	160,8	160,8	153,5	159,2
<i>Or</i>	61,559	61,559	64,502	62,397

Из анализа табл. 2 и 3 следует, что ортохор по своей точности не уступает парахору и может быть применен наряду с рефракцией и парахором для изучения структуры молекул жидкостей.

Необходимо учесть следующее. Большие отклонения рассчитанного и опытного ортохоров главным образом наблюдаются у веществ, для которых опытные данные по вязкости и плотности приходилось брать из разных источников и зачастую интерполировать или экстраполировать их. Надо думать, что при тщательном определении вязкости и плотности вычисленные и опытные ортохоры будут хорошо совпадать.

Недостатком ортохора является то, что для его опытного определения необходимо измерить вязкость и плотность при двух разных температурах.

В заключение для сравнения в табл. 4 приводятся рефракция, парахор и ортохор для четырех изомеров одного вещества с эмпирической формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, рассчитанные по таблицам.

Выводы

1. Используя уравнение Бачинского, можно рассчитать предельный мольный объем жидкости, который обладает аддитивными свойствами, что показано на примере 342 веществ.

Предельный мольный объем предлагается именовать «ортохором».

2. Составлена таблица ортохоров связей.

Поступила
20. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Friend, Nature, 432, 1942.
2. A. J. Batschinski, Z. Phys. Chem., 84, 643, 1913.
3. Справочник технической энциклопедии. 1951.
4. Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1951.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Госхимиздат, 1957.
6. Справочник химика (трехтомник), Госхимиздат. 1959.
7. Chemiker-Kalender, 1930.
8. Handbook of Chemistry and Physics, 37-е изд.
9. Теплофизические свойства веществ. Справочник под ред. Н. Б. Варгафтика, Госэнергоиздат, Л., 1956.
10. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabl.
11. Dunstan, Thole, Benson, J. Chem. Soc., London, 105, 782, 1914.
12. Herz u. Rathmann, Z. anorgan. Chem., 44, 589, 1913.
13. Dunstan, J. Chem. Soc., London, 107, 667, 1915.
14. Thole, J. Chem. Soc., London, 103, 317, 1913.
15. Thorpe a. Rodger, Philos. Trans., London, 185, 397, 1894.
16. Thole, J. Chem. Soc., London, 97, 2596, 1910.

17. Mussel, Thole, Dunstan, J. Chem. Soc., London, **101**, 1008, 1912.
 18. Dunstan, Hilditch, Thole, J. Chem. Soc., London, **103**, 133, 1913.
 19. Clarke, J. Chem. Soc., London, **101**, 1788, 1912.
 20. Hilditch, Dunstan, Z. Elektrochem., **17**, 921, 1911.
 21. Dunstan, Hilditch, Z. Elektrochem., **18**, 185, 1912.
 22. Herz u. Schuftan, Z. phys. Chem., **101**, 269, 1922.
 23. Курнаков, Кротков, Оксман, ЖРФХО, **47**, 583, 1915.
 24. Kurnakov u. Zhemchuzhni, Z. phys. Chem., **83**, 481, 1913.
 25. Stuckgold, Z. Chem. Phys., **15**, 502, 1917.
 26. Bromley, J. Chem. Soc., London, **109**, 10, 1916.
 27. Walden, Z. phys. Chem., **55**, 207, 1906.
 28. Briner, Pylcoff, J. chem. phys., **10**, 640, 1912.
 29. Schener, Z. phys. Chem., **72**, 513, 1910.
 30. Friend, Hargreaves, Phylos. Mag., **34**, 643, 1943.
 31. Friend, Hargreaves, Phylos. Mag., **34**, 810, 1943.
 32. Friend, Hargreaves, Phylos. Mag., **35**, 619, 1944.
-

ADDITIVITY OF THE LIMITING MOLAL VOLUME

I. D. Litvinov (Moscow)

S u m m a r y

With the aid of Bachinskii's equation one can calculate the limiting molal volume of a liquid. As shown on the example of 342 substances this parameter possesses additive properties. It is proposed to call the limiting molal volume the orthochor. The bond orthochors have been tabulated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — МЕДЬ

В. В. Фессенко, В. И. Еременко и М. И. Василиу

Система никель — медь характеризуется полной взаимной растворимостью обоих компонентов как в твердом, так и в жидком состояниях. Атомные объемы никеля и меди близки между собой. Следовательно, можно ожидать, что эта система в жидком состоянии будет вести себя как идеальная. Действительно, И. Т. Срываляным, О. А. Есипым и Ю. П. Никитиным [1] показано, что медно-никелевые сплавы обладают лишь незначительным отрицательным отклонением от закона Рауля при 1340—1360°.

Экспериментальная часть

Определение поверхностного натяжения меди, никеля и их сплавов проводилось методом максимального давления в газовом пузырьке при 1550°. Установка и методика эксперимента описаны нами ранее [2]. Измерения проводились коническим капилляром (торец капилляра «заточен на нож») из чистой окиси алюминия диаметром 0,512 см. Для опытов использовались металлы высокой чистоты, в которых общая сумма примесей не превышала 0,01%. Сплавы заданной концентрации готовились сплавлением навесок металлов в тиглях из чистой окиси алюминия в высоком вакууме. Данные о плотности чистых металлов взяты из [3,4]. Плотность сплавов рассчитывалась по правилу аддитивности обратных плотностей. Опыты проводились в атмосфере очищенного гелия и водорода.

Общая ошибка измерения поверхностного натяжения составляла около 1%.

Во всех случаях после опытов сплавы подвергались химическому анализу, результаты которого показали, что отклонение концентрации компонентов от заданной по шихтовке не превышало 1%.

Полученные нами данные приведены в таблице *.

Результаты измерения поверхностного натяжения сплавов меди с никелем при 1550°

ат. % Cu	σ , эрг/см^2	ат. % Cu	σ , эрг/см^2
0	1735	67	1370
10	1655	79	1300
28	1545	100	1265
50	1430		

Результаты для никеля близки к данным, приведенным в [5]. Для меди полученное значение значительно выше результатов других авторов [6—8]. Это объясняется тем, что нами использовалась медь высокой чистоты (99,997%) и измерения проводились в условиях, исключающих загрязнения.

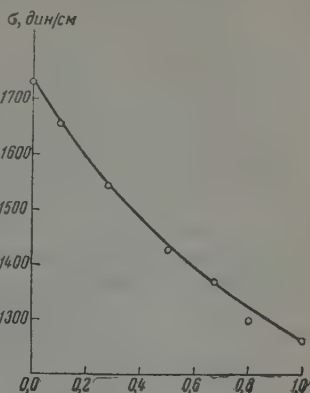
Из опытных данных следует, что медь в медно-никелевых растворах является поверхностноактивной во всем интервале исследуемых концентраций. Экспериментальные данные по поверхностному натяжению срав-

* Результаты округлены до 5 эрг/см^2 .

нивались с вычисленными по уравнению Шишковского. Значение констант в этом уравнении определялось по методу А. А. Жуховицкого [9]. Расчетные и опытные данные по поверхностному натяжению системы Ni—Cu приведены на рисунке (по оси абсцисс — мол. % Cu), где сплошная кривая — расчетная изотерма поверхностного натяжения, а точки — результаты опыта. Как видно из рисунка, опытные точки хорошо укладываются на расчетную кривую. Это совпадение подтверждает, что система никель — медь (при 1550°) является идеальной. Насколько нам известно, это единственная из исследованных до настоящего времени систем, в которой концентрированные металлические растворы подчиняются уравнению Шишковского.

Выводы

Методом максимального давления в газовом пузырьке исследована концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов системы никель — медь при 1550°. Совпадение опытных и рассчитанных по уравнению Шишковского данных показывает, что система никель — медь идеальна при указанной температуре.



Изотерма поверхностного натяжения системы никель — медь при 1550°

Академия наук УССР

Институт металлокерамики и специальных сплавов
г. Киев

Поступила

23. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Т. Срывалин, О. Н. Есин, Ю. П. Никитин, Изв. вузов, Цветная металлургия, 4, 66, 1958.
2. М. И. Василиу, В. Н. Еременко, В. В. Фесенко, Сб. «Строение вещества и спектроскопия», 78, 1960, Изд. АН СССР.
3. C. Benelicks, N. Ericsson, G. Ericsson, Arch. Eisenhüttenwesen, 3, 473, 1929/30.
4. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, 1952.
5. W. D. Kingery, M. Humenik, J. Phys. Chem., 57, 359, 1953.
6. G. Drath, F. Sauerwald, Z. anorgan. und allgem. Chem., 162, 301, 1927.
7. E. E. Libman, Phys. Rev., 29, 911, 1927 (цитируется по E. E. Libman, Chem. Zbl. (II), 1800 (1927)).
8. С. Ф. Бас, Т. Т. Келлог, Пробл. соврем. металлургии. Сб. перев. и обз. ин. период. лит., 2, 84, 1954.
9. А. А. Жуховицкий, Ж. физ. химии, 18, 214, 1944.

SURFACE TENSION OF LIQUID METALLIC SOLUTIONS.

II. SURFACE TENSION OF THE SYSTEM NICKEL—COPPER

V. V. Fesenko, V. N. Eremenko and M. I. Vasiliu (Kiev)

Summary

The concentration dependence of the surface tension of nickel—copper alloys at 1550° has been investigated by means of the maximum bubble pressure method, using an aluminum oxide capillary sharpened down to a «knife edge». The dependence has been shown to obey Shishkovskii's equation from which it follows that the above system behaves as ideal at the temperature of the experiment.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПА (ИНТЕНСИВНОСТИ) ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В. Н. Вигдорovich, К. М. Розин и А. Н. Крестовников

Понятие о темпе или интенсивности кристаллизации привлекалось для характеристики особенностей кристаллизации сплавов, затвердевающих в интервале температур [1—3].

В связи с широким распространением разнообразных методов разделения и очистки, использующих различные по своему характеру агрегатные превращения, например такие методы, как зонная перекристаллизация, вытягивание из расплава и другие, ощущается необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

О п р е д е л е н и е п о н я т и я. Под понятием «темп (или интенсивность) кристаллизации» понимают прирост доли кристаллов твердой фазы, отнесенный к соответствующему изменению температуры. Темп кристаллизации i выражается производной от доли твердой фазы g по температуре t , взятой с обратным знаком:

$$i = - \frac{dg}{dt}. \quad (1)$$

Понятие темпа может быть распространено на любые фазовые превращения, протекающие в интервале температур. Таким образом, темпом фазового превращения будем называть изменение доли фазы (которая устойчива при более низкой температуре), отнесенное к изменению температуры. Отметим, что неинвариантное превращение характеризуется значением темпа $i = \infty$.

Основное уравнение темпа фазового превращения. Решим аналитически задачу нахождения темпа фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при заданных линиях $L_1(t)$ и $L_2(t)$, ограничивающих на диаграмме состояния гетерогенную область $\alpha + \beta$ (рис. 1).

Для сплава с содержанием второго компонента с превращением $\beta \rightarrow \alpha$ совершаемым в интервале температур $t_2 \div t_1$. Доля фазы α при t'' и t' по правилу рычага составляет соответственно:

$$g'' = \frac{b''d''}{a''b''} \text{ и } g' = \frac{b'd'}{a'b'}.$$

Подставив соответствующие значения, получим для изменения доли фазы Δg следующее выражение:

$$\Delta g = g'' - g' = \frac{L_2(t'') - c}{L_2(t'') - L_1(t'')} - \frac{L_2(t') - c}{L_2(t') - L_1(t')}.$$

После замены $t'' = t' + \Delta t$ и перехода к бесконечно малым приращениям dt и dg , а также принимая во внимание, что

$$L_1(t + dt) = L_1(t) + L_1'(t) dt$$

и

$$L_2(t + dt) = L_2(t) + L_2'(t) dt,$$

числитель правой части полученного уравнения преобразуем к виду:

$$\{c [L'_2(t) - L'_1(t)] + L_2(t) L'_1(t) - L'_2(t) L_1(t)\} dt,$$

а знаменатель:

$$[L_2(t) - L_1(t)]^2.$$

Тогда

$$dg = \frac{c [L'_2(t) - L'_1(t)] + L_2(t) L'_1(t) - L'_2(t) L_1(t)}{[L_2(t) - L_1(t)]^2} dt.$$

В итоге получаем основное уравнение темпа фазового превращения:

$$i = - \frac{c [L'_1(t) - L'_1(t)] + L_2(t) L'_1(t) - L'_2(t) L_1(t)}{[L_2(t) - L_1(t)]^2}, \quad (2)$$

где i — темп фазового превращения, c — концентрация второго компонента в сплаве, $L_1(t)$ и $L_2(t)$ — уравнения линий, ограничивающих гетерогенную область, $L'_1(t)$ и $L'_2(t)$ — значения их производных по температуре.

Полученное основное уравнение (2) в наиболее общем виде отображает связь темпа фазового превращения с ходом соответствующих линий диаграммы состояния. Темповая функция $i(c, t)$ изображается поверхностью, характерной особенностью которой является ее линейчатый характер: уравнение (2) линейно относительно c и линии пересечения поверхности $i(c, t)$ изотермическими плоскостями $t = \text{const}$ являются прямыми.

Основное уравнение темпа (2) носит универсальный характер, т. е. применимо к любым фазовым превращениям, характеризующимся определенной гетерогенной областью на диаграмме состояния.

Рассмотрим ряд частных примеров, которые отражают большинство случаев взаимного расположения линий фазового равновесия, ограничивающих гетерогенные области, а также представляют интерес в практическом отношении.

а) В случае диаграммы состояния с простой эвтектикой вид темповой функции существенно упрощается:

$$i = - \frac{c L'_1(t)}{L^2(t)}, \quad (3)$$

а в случае прямолинейного ликвидуса

$$L(t) = -kt + b \quad (4)$$

для темповой функции получим:

$$i = \frac{kc}{(b - kt)^2}. \quad (5)$$

На самой линии ликвидуса вдоль прямой $L(t) = -kt + b$ темповая функция будет иметь вид:

$$i_L = \frac{k}{(b - kt)^2} = \frac{k}{c}, \quad (6)$$

так как в этом случае $c = -kt + b$.

Для выяснения формы и положения графика функции (5) можно по-

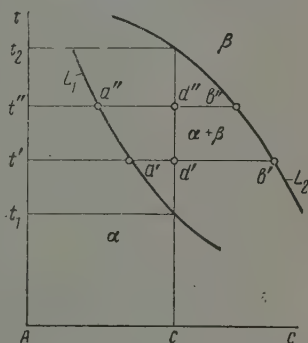


Рис. 1. К выводу основного уравнения темпа фазового превращения

казать, что

$$\left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_{c,k,b} > 0; \left(\frac{\partial i}{\partial c}\right)_{t,k,b} > 0; \left(\frac{\partial i}{\partial k}\right)_{t,c,b} > 0;$$

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}\right)_{c,k,b} > 0; \left(\frac{\partial i}{\partial b}\right)_{t,c,k} < 0.$$

Анализ темповой функции показывает, что при сохранении постоянства прочих параметров внутри гетерогенной области имеет место следующее.

1. С понижением температуры сплава в интервале превращения происходит монотонное уменьшение темпа.

2. Темп превращения возрастает прямо пропорционально содержанию второго компонента от нулевого значения при $c = 0$.

3. С увеличением крутизны линии фазового превращения $L(t)$ (т. е. угла между линией $L(t)$ и положительным направлением оси температур) темп убывает.

4. При увеличении ширины температурного интервала превращения темп превращения убывает.

Помимо того, выражение (6) позволяет дополнить приведенный анализ весьма интересным рассмотрением изменения темпа вдоль линии фазового равновесия $L(t)$. Здесь темп превращения при уменьшении содержания второго компонента возрастает, что существенно отличает этот случай от изложенного в пункте 2. При этом при $c \rightarrow 0$ темп возрастает безгранично: $i_L \rightarrow \infty$.

На другой границе гетерогенной области — участке линии $c = 0$ — темп равен нулю, кроме точки пересечения оси температур с линией $L(t)$, где темповая функция терпит разрыв $i = \infty$.

Темповая функция (рис. 2) резко возрастает в области двухфазного равновесия, прилегающей к линии фазового превращения ($L(t) = -0,001t + 0,5$) и критической температуре чистого компонента ($c = 0$ и $t = 500$).

Линии равного темпа (изотемповые линии) продолжены за пределы гетерогенной области, где они не имеют физического смысла, лишь для большей наглядности. Все изотемповые линии семейства исходят из одной точки ($c = 0$; $t = 500$), где они касаются оси ординат в соответствии с уравнением (5).

Полученные результаты относятся к выбранному нами случаю прямолинейности кривой фазового равновесия. Поэтому представляет существенный интерес выяснить, какие изменения будет претерпевать темповая функция, когда кривая фазового равновесия станет выпуклой или вогнутой.

Обращаясь к уравнению (3), можно сделать следующее заключение.

Если кривая фазового равновесия обращена выпуклостью вверх, т. е. $L''(t) < 0$, то по мере понижения температуры будет происходить уменьшение темпа за счет одновременного роста знаменателя $L^2(t)$ и уменьшения числителя $L'(t)$, тогда как в случае прямолинейного ликвидуса уменьшение темпа происходит лишь за счет роста знаменателя $L^2(t)$. Таким образом, в случае криволинейного (выпуклого) хода кривой фазового равновесия с понижением температуры уменьшение темпа будет происходить более резко, чем в случае прямолинейного хода.

б) При вогнутом ходе кривой фазового превращения, т. е. $L''(t) > 0$, понижение температуры приводит к новым результатам. Рост знаменателя $L^2(t)$ сопровождается ростом числителя $L'(t)$, что при определенных значениях температуры станет сказываться на характере изменения темпа i , нарушив монотонность его изменения.

Очевидно, часть изотемповых линий трижды пересечет кривую фазового превращения (одна из точек пересечения является началом линии фазового превращения). Граничную изотемповую линию $\varphi(t)$ можно найти

из условия касания ее с линией фазового равновесия $L(t)$:

$$\begin{aligned}\varphi(t) &= L(t), \\ \varphi'(t) &= L'(t).\end{aligned}\quad (7)$$

На рис. 3 представлена темповая функция, где

$$L(t) = \frac{a}{kt + b} + d;$$

здесь имеет место минимум темповой функции вдоль линии фазового равновесия. Положение минимума темпа совпадает с условием касания (7),

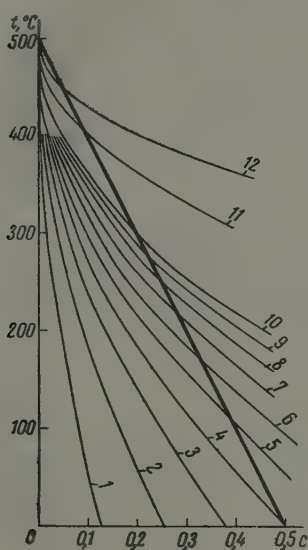


Рис. 2

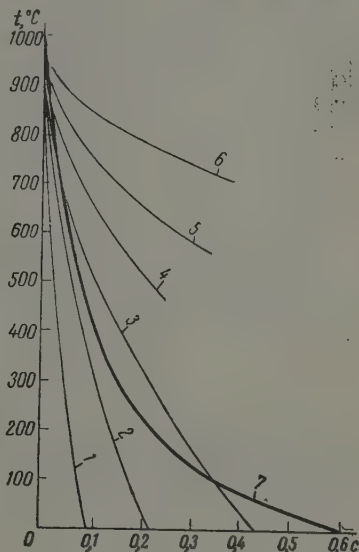


Рис. 3

Рис. 2. Изображение темповой функции для случая $L(t) = -kt + b$ ($k = 0,001$, $b = 0,5$): 1 — $i = 5 \cdot 10^{-4}$; 2 — $i = 10 \cdot 10^{-4}$; 3 — $i = 15 \cdot 10^{-4}$; 4 — $i = 20 \cdot 10^{-4}$; 5 — $i = 25 \cdot 10^{-4}$; 6 — $i = 30 \cdot 10^{-4}$; 7 — $i = 35 \cdot 10^{-4}$; 8 — $i = 40 \cdot 10^{-4}$; 9 — $i = 45 \cdot 10^{-4}$; 10 — $i = 50 \cdot 10^{-4}$; 11 — $i = 100 \cdot 10^{-4}$; 12 — $i = 200 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 3. Изображение темповой функции для случая

$$L(t) = \frac{116,65}{166,5 + t} - 0,1;$$

1 — $i = 10 \cdot 10^{-4}$; 2 — $i = 25 \cdot 10^{-4}$; 3 — $i = 50 \cdot 10^{-4}$; 4 — $i = 100 \cdot 10^{-4}$; 5 — $i = 200 \cdot 10^{-4}$; 6 — $i = 500 \cdot 10^{-4}$; 7 — $L(t) = \frac{116,65}{166,5 + t} - 0,1$.

Подставляя в (7) уравнение (3), а также $\varphi(t) = -iL^2(t)/L'(t)$, получим условие минимума темпа на границе фазового равновесия:

$$L(t) = \frac{[L'(t)]^2}{L''(t)} \quad (8)$$

(в нашем случае $t_{\min} = 417^\circ$ и $c_{\min} = 0,1$, где $i = 34,3 \cdot 10^{-4}$).

Условие минимума темповой функции при $c = \text{const}$ дает возможность определить условия изменения темпа в зависимости от изменения температуры.

Подставляя в $(\partial i / \partial t)_c = 0$ выражение (3), получим условие минимума темпа вдоль направления оси температур:

$$2L'(t) = L(t)L''(t). \quad (9)$$

Таким образом, при

$$2L'(t) > L(t)L''(t) \quad (10)$$

понижение температуры в интервале превращения будет сопровождаться для данного сплава уменьшением темпа, тогда как условие

$$2L'(t) < L(t)L''(t) \quad (11)$$

будет соответствовать обратному случаю: увеличению темпа превращения с понижением температуры.

в) В случае диаграммы состояния, отображающей равновесие двух неограниченных растворов, проследим другие, до сих пор не отмеченные, свойства темповой функции, представив температурную зависимость границ области фазового равновесия в довольно простом виде (5):

$$L(t) = \frac{\alpha(1-\beta t)}{\alpha + (1-\alpha)\beta t}, \quad (12)$$

где α — параметр, определяющий положение и форму кривой, β — масштабный множитель.

Если кривой $L_1(t)$ соответствует коэффициент α_1 и кривой $L_2(t)$ — α_2 , то уравнение темпа примет вид:

$$i = -\beta \frac{c[\alpha_1\alpha_2(1-\beta t)^2 - (\beta t)^2] - \alpha_1\alpha_2(1-\beta t)^2}{(\alpha_2 - \alpha_1)(\beta t)^2(1-\beta t)^2}. \quad (13)$$

Функция терпит разрыв при $t = 0$, $t = 1/\beta$ и $\alpha_1 = \alpha_2$.

Уравнение проекции линии стока поверхности темповой функции получим из $\partial i / \partial t = 0$. Тогда

$$\alpha_1\alpha_2(1-c)(1-\beta t)^3 - c(\beta t)^3 = 0. \quad (14)$$

На рис. 4 представлена темповая функция для случая $\alpha_1 = 1/\alpha_2 = 1/2$, $\beta = 1 \cdot 10^{-3}$. Помимо изотемповых линий нанесена также линия стока (пунктиром).

Изменение темпа превращения вдоль границ фазового равновесия можно проследить на рис. 5; значения темпа как для кривой начала превращения $L_2(t)$, так и для кривой конца превращения $L_1(t)$ безгранично возрастают по мере приближения к крайним ординатам. Точке пересечения обеих линий темпа на рис. 5 отвечает сплав ($c = 0,50$), для которого темп начала превращения равен темпу конца превращения, в ходе самого превращения по мере понижения температуры изменение значения темпа проходит через минимум (при $t = 500^\circ$).

Решения аналогичных задач для ряда других случаев представлены на рис. 6 (рис. 6, а: $\alpha_1 = 1/\alpha_2 = 1/5$; рис. 6, б: $\alpha_1 = 1/5$ и $\alpha_2 = 1/2$; рис. 6, в: $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 5$; $\beta = 1 \cdot 10^{-3}$).

На поле диаграммы пунктиром нанесены проекции линии стока. В случае $\alpha_1 = 1/\alpha_2 = 1/5$ симметрия темповой функции сохраняется, в то время как в двух других случаях ($\alpha_1 = 1/5$, $\alpha_2 = 1/2$ и $\alpha_1 = 2$, $\alpha_2 = 5$) такая симметрия темповой функции отсутствует. Однако при этом основные качественные выводы сохраняют свою справедливость.

В общем случае (см. рис. 6, а — в) сплавы, лежащие левее f' , монотонно уменьшают темп превращения с понижением температуры; сплавы, лежащие правее d' , наоборот, — повышают темп с понижением температуры; сплавы же, лежащие в интервале между f' и d' , с понижением температуры

сначала понижают свой темп, а после встречи их фигуративных точек с проекцией линии стока темповой функции — увеличивают его.

Полученные в данном исследовании результаты представляют собой рассмотрение большинства случаев взаимного расположения линий фа-

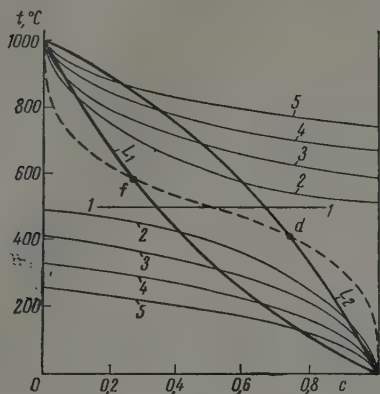


Рис. 4

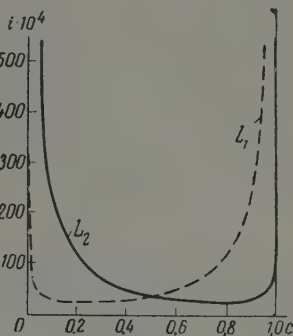


Рис. 5

Рис. 4. Изображение темповой функции для случая $\alpha_1 = 1 / \alpha_2 = 1/2$: 1 — $i = 26,7 \cdot 10^{-4}$; 2 — $i = 30 \cdot 10^{-4}$; 3 — $i = 40 \cdot 10^{-4}$; 4 — $i = 60 \cdot 10^{-4}$; 5 — $i = 100 \cdot 10^{-4}$

Рис. 5. Изменение темпа для случая $\alpha_1 = 1 / \alpha_2 = 1/2$ вдоль границ гетерогенной области $L_1(t)$ и $L_2(t)$.

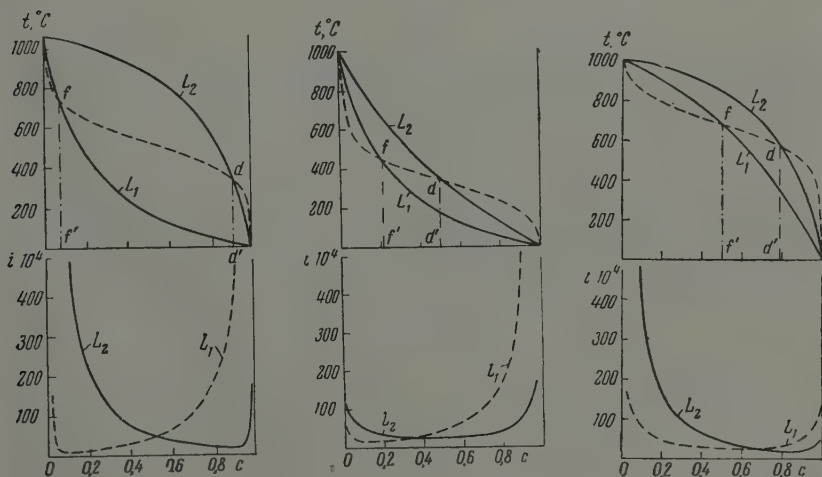


Рис. 6. Положение линии стока и изменение темпа вдоль границ гетерогенной области для случаев: $\alpha_1 = 1 / \alpha_2 = 1/5$ (а); $\alpha_1 = 1/5$ и $\alpha_2 = 1/2$ (б); $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 5$ (с)

зового равновесия, ограничивающих гетерогенные области на диаграммах состояния. Кроме того, предложенный метод анализа с привлечением математического аппарата позволил формулировать ряд новых положений, которые могут существенно облегчить решение многих практических задач, связанных с использованием, например, процессов кристаллизации для физико-химических исследований, для целей очистки материалов и других.

Выводы

1. Приведено систематизированное рассмотрение зависимости темпа превращения от концентрации и температуры для общего случая моновариантного фазового равновесия.

2. Дано определение понятия темповой функции фазового превращения в наиболее общем виде.

3. Выведено основное уравнение зависимости темпа от концентрации и температуры.

4. Произведен по возможности более полный анализ различных видов темповой функции в случае равновесия раствора и чистого компонента.

5. Произведен аналогичный анализ различных видов темповой функции в случае равновесия двух растворов.

Институт цветных металлов
им. М. И. Калинина
Кафедра физической химии

Поступила
24. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig, Heft 1, 1901; Heft 2 (Teil 1), 1904; (Teil 2), 1908; Heft 3, 1911.
2. Н. М. В и т т о р ф, Теория сплавов в применении к металлическим системам, СПб., 1909.
3. А. А. Б о ч в а р, Металловедение, Металлургиздат, 5-е переработанное и дополненное издание, 1956.
4. И. В. Г о р б а ч е в, Тр. Дальневосточного политехнического ин-та им. В. В. Куйбышева, вып. 25 и 26, 1941.
5. В. Я. А н о с о в, С. А. П о г о д и н, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М., 1947.

INVESTIGATION OF THE TEMPO (INTENSITY) OF PHASE TRANSITIONS

V. N. Vigdorovich, K. M. Rozin and A. N. Krestovnikov (Moscow)

Summary

A systematic discussion has been presented of the tempo or intensity of a phase transition taking place over a definite temperature range. This included definition of the concept, derivation of the basic equation of the rate function and its mathematical investigation for various cases of equilibrium.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХXI. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГИДРИДА ЛИТИЯ МЕЖДУ 3,7 И 295°K.
ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ ПРИ 298,15°K.*В. Н. Кострюков*

Теплоемкость гидрида лития при низких температурах не может считаться исследованной. Существующая в литературе оценка значения энтропии при стандартной температуре основана на отдельных, мало надежных определениях теплоемкости, проведенных в работе [1] в области 70—100° K. Помимо измерения теплоемкости при низких температурах с целью уточнения значения $S_{298,15}$, представляло интерес проследить выполнение дебаевского закона теплоемкости для вещества с простой кубической решеткой, но с сильно различающимися по массе атомами.

[Экспериментальная часть]

Препарат гидрида лития представлял собой довольно крупные, слегка окрашенные кристаллы LiH с содержанием основного вещества 99.8% (по активному водороду). В атмосфере сухого азота кристаллы были раздроблены на более мелкие, отсеяны от образовавшейся пыли и загружены в калориметр в количестве 25,68 г. Кристаллы были засыпаны в калориметр через тонкостенный патрубок из нержавеющей стали, который затем был закрыт крышечкой и запаян легкоплавким припоем так, что препарат не подвергался нагреву. Оставшийся в калориметре азот был удален через капилляр в крышечке и заменен сухим гелием. Аппаратура и методика измерений в области выше 12°K мало отличались от описанных ранее [2]. Отличие заключалось в том, что измерения производились в тонкостенном калориметре из нержавеющей стали с толщиной стенок около 0,15 мм. Нагреватель из константановой проволоки наматывался на наружную поверхность калориметра, предварительно покрытую массой БФ-4. Пригодность такого калориметра из нержавеющей стали для точных калориметрических измерений при низких температурах была установлена сравнительными измерениями теплоемкости бензойной кислоты в медном и стальном калориметрах. Для измерений температуры был использован платиновый термометр сопротивления, градуированный прямым сравнением с термометром эталонной группы [3].

Измерения теплоемкости ниже 12°K проводились с тем же калориметром, но в гелиевом криостате описанного ранее типа [4]*. Температура измерялась угольным термометром сопротивления, контрольная градуировка которого при температурах жидкого гелия и в тройной точке водорода производилась во время каждого опыта. Теплоемкость пустого калориметра была определена отдельным опытом.

Обсуждение результатов

Теплоемкость гидрида лития была измерена в интервале от 3,7 до 295,5° K более чем в 100 точках, из которых ~40 приходится на область ниже 20° K. Выше 20° K экспериментальные значения хорошо описываются предельным дебаевским кубическим законом с $\theta = 850 \pm 5^\circ$. Однако в интервале температур 10—20° K значения теплоемкости оказались аномальными.

* Измерения выполнены в Институте физических проблем АН СССР.

В первых сериях измерений, когда давление гелия над препаратом в калориметре составляло несколько десятков мм рт. ст., измеренные значения в несколько раз превышали те, которые следовало бы ожидать при экстраполяции от 20° К, обнаруживали максимум и сильно зависели от скорости охлаждения и конечной температуры охлаждения. Характер наблюдаемой картины заставлял предположить наличие в калориметре свободного водорода в количествах, значительно больших, чем следовало ожидать по равновесному давлению водорода над LiH (0,023 мм рт. ст. при 23,5°). В последующих измерениях давление гелия над препаратом

Т а б л и ц а 1

Теплоемкость гидрида лития (1 кал=1,1840 абс. дж.)

Т°, К	C_p , кал/град·моль	Т°, К	C_p , кал/град·моль	Т°, К	C_p , кал/град·моль
3,72	0,0001	20,30	0,0137	125,61	2,325
4,28	0,00015	20,39	0,0131	137,92	2,733
4,89	0,0002	21,02	0,0147	140,00	2,805
6,98	0,0007	22,48	0,0153	155,90	3,271
8,20	0,0012	24,55	0,0200	158,64	3,352
9,82	0,0020	30,10	0,0405	178,51	3,923
10,85	0,0022	33,52	0,0495	181,71	4,005
11,03	0,0017	35,30	0,0683	203,89	4,577
11,42	0,0029	45,54	0,145	207,35	4,672
12,20	0,0027	47,22	0,163	208,08	4,687
12,90	0,0038	59,76	0,372	210,16	4,749
13,60	0,0059	61,53	0,408	217,83	4,955
13,71	0,0033	68,77	0,579	220,54	5,001
14,01	0,0057	80,17	0,900	228,32	5,207
14,53	0,0048	82,29	0,960	229,60	5,230
14,71	0,0062	90,14	1,214	236,42	5,415
15,33	0,0073	92,27	1,279	237,92	5,442
15,70	0,0076	99,83	1,523	245,03	5,586
16,65	0,0081	101,75	1,584	247,53	5,656
17,50	0,0097	111,25	1,896	260,97	5,939
18,17	0,0113	113,39	1,955	264,18	6,017
19,65	0,0113	123,17	2,277	292,65	6,579
				295,50	6,639

не понижали ниже 1 *ата*. Большая плотность гелия над препаратом задерживала установление равновесия между водородом и LiH. Результаты оказались более воспроизводимыми и лишь незначительно (на 10—20%) в интервале 10—20° К отличались от значений, соответствующих кубическому закону.

Ниже 10° К полученные во всех сериях экспериментальные значения были пропорциональны T^3 . Таким образом, можно полагать, что теплоемкость гидрида лития, имеющего простую кубическую решетку, от 0 до 40° К подчиняется дебаевскому закону. Наличие же избыточного тепла, превышающего теплоемкость на интервале 10—20° К, связано с сорбцией имеющегося в калориметре свободного водорода и указывает на то, что равновесное давление его над LiH при комнатных температурах значительно выше, чем принятое в литературе. Экспериментальные значения теплоемкости гидрида лития собраны в табл. 1. Для интервала 10—20° К приведены лишь результаты последних серий измерений, отличающихся воспроизводимостью независимо от условий опыта.

Вычисление значений термодинамических функций. На основании двух независимых выравниваний экспериментальных значений $C(T)$ с последующим усреднением были получены и табулированы значения теплоемкости, а после соответствующих интегрирований — значения изменения энтропии и энтальпии гидрида лития

в интервале 0—300° К (табл. 2). При расчетах принималось:

$$S_{20^\circ\text{К}} - S_{0^\circ\text{К}} = 6 \int_0^{20} \frac{D(850/T)}{T} dT = 0,004 \text{ э. е.},$$

$$H_{20^\circ\text{К}} - H_{0^\circ\text{К}} = 6 \int_0^{20} D(850/T) dT = 0,06 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтродия LiH при 298,15° К принимается равной 4,79 э. е. Точность этого значения определяется в основном степенью неуверенности усреднения экспериментальных данных и, по нашему мнению, лежит в пределах $\pm 0,005$ э. е.

Таблица 2

Значения термодинамических функций для LiH (1 кал = 1,1840 абс. дж.)

$T^\circ, \text{К}$	C_p , кал/град·моль	$HT - H_0$, кал/град·моль	ST , э. е.	$T^\circ, \text{К}$	C_p , кал/град·моль	$HT - H_0$, кал/град·моль	ST , э. е.
5	0,0002	0,0004	0,0001	200	4,485	348,56	2,566
10	0,0020	0,0050	0,0010	250	5,700	604,16	3,703
20	0,012	0,06	0,004	273,15	6,180	741,76	4,228
50	0,205	2,36	0,061	293,15	6,600	869,61	4,676
100	1,530	41,83	0,559	298,15	6,690	902,81	4,788
150	3,095	158,05	1,479	300,00	6,720	915,22	4,833

В литературе [5] для LiH приведено значение $S_{298,15^\circ\text{К}} = 5,9 \pm \pm 0,5$ э. е. и значение $C_{298,15^\circ\text{К}} = 8,3 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти значения основаны на отдельных и мало надежных определениях теплоемкости LiH в области 70—100° К, проведенных в [1], по-видимому, на образце со значительным количеством примесей. Указание автора [1], что образец был «не вполне чистый» и весьма низкое значение $\theta = 825$, найденное в [1], подтверждают это. Значения энтропии и теплоемкости LiH при 298,15° К, основанные на этих измерениях, можно рассматривать лишь как оценки, и не вызывает удивления тот факт, что они отличаются от наших значений соответственно на 24 и 20%.

В заключение автор приносит благодарность акад. П. Л. Капица за предоставление возможности проведения измерений при температурах жидкого гелия и проф. П. Г. Стрелкову за постоянный интерес и внимание к работе.

Выводы

1. Измерена теплоемкость кристаллического гидрида лития в интервале температур от 3,7 до 295,5° К.
2. Отмечено выполнение предельного дебаевского закона до температур, составляющих $\sim 0,05 \theta_D$.
3. На результаты измерений теплоемкости в интервале 10—20° К влияет сорбция свободного водорода, образующегося в калориметре в результате диссоциации LiH при температуре, близкой к комнатной.
4. Энтропия кристаллического LiH при 298,15° К, вычисленная на основании измерений теплоемкости, составляет $4,79 \pm 0,005$ э. е.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений

Поступила
26. XI. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. G ü n t h e r, Ann. Physik, 63, 476, 1920.
2. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Ж. физ. химии, 28, 459, 1954.
3. А. С. Боровик-Росанов, М. П. Орлова, П. Г. Стрелков. Установление шкалы низких температур между 90, 19 и 10° К посредством градуировоч-

- ной таблицы группы эталонных платиновых термометров сопротивления, М., 1954.
4. Е. С. Ицкевич и П. Г. Стрелков, Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 467, 1957.
 5. F. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levins and I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Cir. 500 Nat. Br. Standards U. S., 1952.

THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMPERATURES.

XI. HEAT CAPACITY OF LITHIUM HYDRIDE BETWEEN 3.7 AND 295°K AND THE ENTROPY AND ENTHALPY AT 298.15°K

V. N. Kostrikov (*Moscow*)

S u m m a r y

The heat capacity of crystalline lithium hydride has been measured over the temperature range 3.7 to 295.5 K°. It has been found that Debye's limiting law holds until temperatures $\sim 0.05 \theta_D$. Sorption of free hydrogen formed in the calorimeter as a result of dissociation of LiH at close to room temperatures has been found to affect the results of the heat capacity measurements at 10—20°K. The entropy of crystalline LiH at 298.15°K calculated on the basis of heat capacity determinations is 4.79 ± 0.005 entropy units.

О ПРИМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФОРМУЛ, СВЯЗЫВАЮЩИХ ТВЕРДОСТЬ С ТЕМПЕРАТУРОЙ, ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ НАГРУЗКИ И ДАВЛЕНИЕМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНИЦ РАСТВОРИМОСТИ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В. П. Шишочкин и А. Э. Никеров

При изучении твердости металлов и сплавов был установлен ряд закономерностей, показывающих влияние на твердость таких факторов, как величина нагрузки, продолжительность ее действия и температура. Связь между диаметром отпечатка и величиной нагрузки P дается известной формулой Мейера

$$P = ad^n. \quad (1)$$

Для твердости H , как и для многих других механических характеристик, определяющих сопротивление пластической деформации, справедлив экспоненциальный температурный закон

$$H = ae^{at}. \quad (2)$$

Температурный коэффициент твердости a остается неизменным для той области температур, в которой не происходит физико-химических превращений, и изменяется при тех температурах, при которых эти превращения имеют место.

Характер изменения температурного коэффициента твердости дает возможность судить о природе превращения. Было установлено [1], что температурный коэффициент твердости для химически индивидуальных веществ связан прямой зависимостью с коэффициентом расширения и обратной — с температурой плавления тел. Температурный коэффициент твердости бинарных сплавов, представляющих собою механическую смесь, увеличивается по мере прибавления второго компонента и для эвтектического сплава достигает наибольшего значения. У сложных эвтектических сплавов температурный коэффициент твердости увеличивается по мере увеличения числа компонентов. Температурный коэффициент твердости неограниченных твердых растворов близок к температурному коэффициенту компонентов.

При определении твердости не менее важным оказалось также влияние продолжительности действия нагрузки. Было показано [2], что зависимость между твердостью и продолжительностью нагрузки определяется уравнением

$$H = a\tau^n, \quad (3)$$

где H — твердость, τ — продолжительность действия нагрузки, a и n — постоянные, зависящие от природы исследуемого материала и условий опыта.

Параметр n называется скоростным показателем твердости и связан обратной зависимостью с температурой плавления и прямой зависимостью с температурным коэффициентом твердости, а на диаграммах состояния изменяется параллельно последнему.

Из вышеизложенного следует, что изучение влияния состава на параметры эмпирических уравнений может помочь при исследовании физико-химического состояния сплавов.

В настоящей работе было изучено влияние состава на параметры эмпирических уравнений для первичных твердых растворов серебра в кадмии, ртути в олове и натрия, кадмия и сурьмы в свинце. При этом нами было исследовано влияние состава не только на те параметры, которые входят в показатель степени, но и на те, которые являются предэкспоненциальными множителями и, следовательно, представляют собой твердость, измеренную при начальных условиях.

Экспериментальная часть

Большинство сплавов приготавливалось путем непосредственного сплавления металлов под слоем масла. Для свинцово-натриевых и свинцово-сурьмяных сплавов предварительно приготавливали лигатуры, которые затем подвергались химическому анализу.

Точно отвешенное количество основного металла помещали в тигель, заливали маслом и нагревали. После расплавления металла в него добавляли заранее отвешенное количество другого металла или его лигатуры. Расплав перемешивали, выливали в круглую железную изложницу, охлаждали водой, отшлифовывали напильником и отжигали под слоем масла с течение 5—10 суток при температурах примерно на 50° ниже температур плавления соответствующих сплавов.

Свинцово-натриевые сплавы приготавливали под слоем парафина и охлаждали в масле.

Определение твердости по Бринеллю производилось статическим методом с конусом и шариком; при этом использовался ранее описанный прибор [3].

Как известно, формула

$$H_B = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (4)$$

применяемая для расчета твердости по Бринеллю, не слишком удобна для вычислений. Так как в наших результатах диаметр отпечатка незначителен, уравнение (4) можно упростить, разложив его в ряд Тейлора

$$H_B = \frac{4P}{\pi d^2} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d^2}{D^2} + \dots \right),$$

и, если можно пренебречь членами порядка выше первого:

$$H_B \approx \frac{4P}{\pi d^2}; \quad (5)$$

при этом относительная погрешность

$$\frac{\Delta H_B}{H_B} < \frac{d^2}{D^2}.$$

Из вышеизложенного следует, что при некоторых условиях твердость и диаметр отпечатка связаны степенной зависимостью. Вследствие этого уравнения (2) и (3) могут быть представлены в несколько ином виде.

Для временной зависимости, если

$$H = b a^m,$$

то

$$d = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/m} \tau^{n/m}$$

или

$$d = a_{\tau} \tau^{\frac{n}{m}}. \quad (6)$$

Аналогично для температурной зависимости (определяемой как статическим методом, так и динамическим методом):

$$d = \left(\frac{a}{b} \right)^{1/m} e^{\frac{\alpha}{m} t}$$

или

$$d = a_t e^{\alpha_t t} = a_t \cdot 10^{\alpha_t t} \quad (7)$$

Так как параметры уравнений (6) и (7) вычисляются более просто, чем параметры уравнений (2) и (3), и в то же время ничем принципиально от последних не отличаются, то они и были рассчитаны нами из полученных экспериментальных данных. Одновременно были вычислены также параметры зависимости (1), которую мы представили в виде

$$d = a_p P^{n_p} \quad (8)$$

Расчеты проводились по методу наименьших квадратов, при этом значения a_τ и n_τ получены при испытании конусом с нагрузкой 28,7 кг, а a_p и n_p — при испытании шариком 10 мм, причем продолжительность действия нагрузки составляла 10 мин. (в обоих случаях температура комнатная); a_t и α_τ получены при испытании таким же шариком при $\tau = 10$ мин. и $P = 26,8$ кг. Выбранные

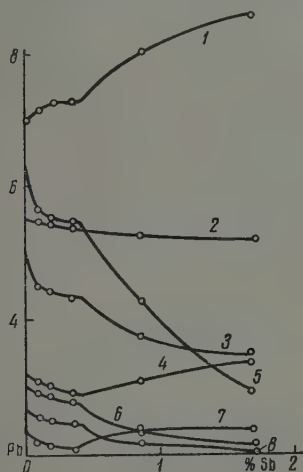


Рис. 1

Рис. 1. Изменение параметров формул в системе свинец — сурьма: 1 — a_p ; 2 — a ; 3 — n_p ; 4 — a'_t ; 5 — n_τ ; 6 — a_t ; 7 — a_τ ; 8 — α_t

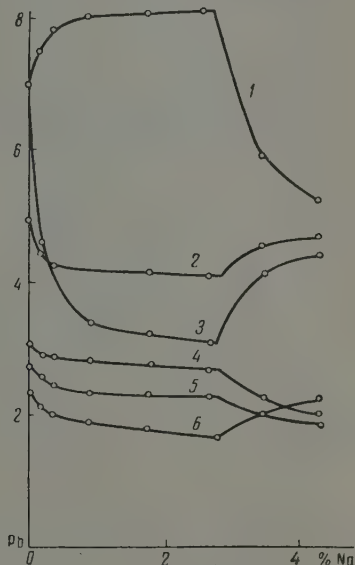


Рис. 2

Рис. 2. Изменение параметров формул в системе свинец — натрий: 1 — a_p ; 2 — n_p ; 3 — n_τ ; 4 — a_t ; 5 — a_τ ; 6 — α_t

в качестве переменных τ , P и t менялись соответственно в пределах 1 — 1296 сек., 18,5 — 61,7 кг и 20—180°.

Параметры эмпирических формул, связывающих твердость с нагрузкой, продолжительностью нагрузки и температурой, определяются не только составом, но и условиями опыта. Так как последние все время поддерживались постоянными, то можно рассматривать параметры уравнений (6) — (8) как функции только состава.

На всех исследованных образцах зависимости вида (6) — (8) наблюдались с удовлетворительной точностью.

Вычисленные значения параметров приведены на рис. 1—5.

В пределах однофазной области имеет место плавное (монотонное) изменение параметров эмпирических формул с составом, но при переходе от однофазной области к двухфазной во многих случаях наблюдается излом, свидетельствующий о границе растворимости одного металла в другом (при обыкновенной температуре). Указанные на рисунках величины растворимости хорошо согласуются с данными других исследователей, полученными иными методами: 1% ртути в олове, 3% серебра в кадмии и 0,4, 2,8 и 3% соответственно сурьмы, натрия и кадмия в свинце [5—9].

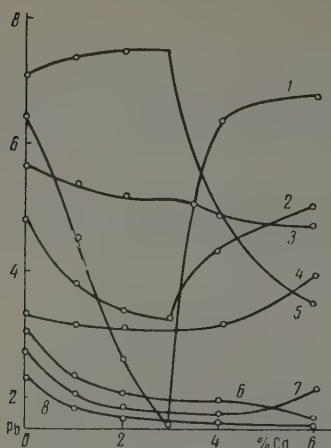


Рис. 3

Рис. 3. Изменение параметров формул в системе свинец — кадмий: 1 — n_{τ} ; 2 — n_p ; 3 — a'_t ; 4 — α'_t ; 5 — a_p ; 6 — a_t ; 7 — a_{τ} ; 8 — α_t

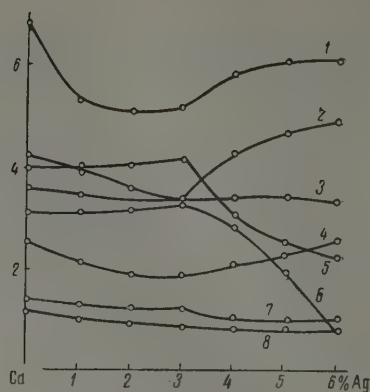


Рис. 4

Рис. 4. Изменение параметров формул в системе кадмий — серебро: 1 — n_{τ} ; 2 — a_p ; 3 — a'_t ; 4 — α'_t ; 5 — n_p ; 6 — α'_t ; 7 — a_t ; 8 — a_{τ}

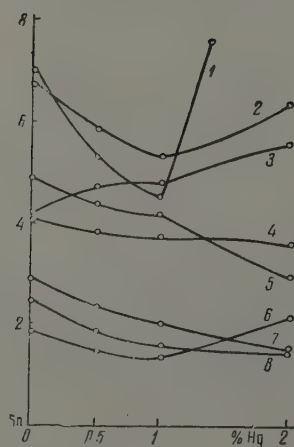


Рис. 5

Рис. 5. Изменение параметров формул в системе олово — ртуть: 1 — n_{τ} ; 2 — a_p ; 3 — a'_t ; 4 — α'_t ; 5 — n_p ; 6 — α_t ; 7 — a_t ; 8 — a_{τ}

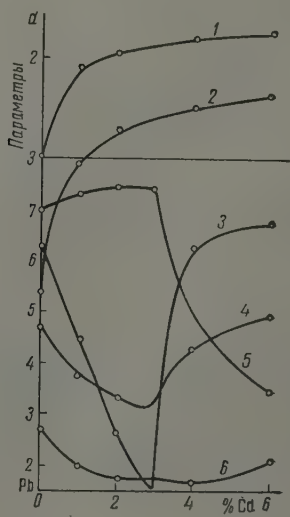


Рис. 6

Рис. 6. Изменение твердости и параметров формул в зависимости от величины и продолжительности нагрузки в системе свинец — кадмий: 1 — 6 мин., 28,7 кг при 20°; 2 — 10 мин., 43,5 кг при 20°; 3 — n_{τ} ; 4 — n_p ; 5 — a_p ; 6 — a

Наиболее четко и часто излом проявляется на кривых a_p , n_p и n_τ , характеризующих изменение параметров в зависимости от величины нагрузки и продолжительности ее действия. На кривых, показывающих изменение параметров в зависимости от изменения температуры, в особенности при динамических испытаниях, излом сказывается мало или совсем не сказывается.

Особенно важно, что излом на кривых изменения параметров выявляется и в тех случаях, когда изменение самой твердости в зависимости от состава характеризуется совершенно плавными линиями. На рис. 6 показано изменение диаметра отпечатка (т. е. величины, обратной твердости) в зависимости от величины и продолжительности нагрузки, а также изменение соответствующих параметров для твердых растворов кадмия в свинце.

Параметры эмпирических формул по виду зависимости от состава могут быть разделены на две группы, ибо названные параметры, так же как и твердость, определяются двумя одновременно протекающими процессами: упрочнением и отдыхом, причем характер влияния этих процессов различен для каждой из групп.

В одну из них входят параметры, являющиеся предэкспоненциальными и предстепенными множителями в уравнениях (6) — (8). Эти параметры зависят от единиц, в которых измеряются переменные и диаметр отпечатка, и являются величинами, имеющими определенную размерность. Остальные параметры относятся ко второй группе и являются величинами безразмерными (кроме a_1). Более систематические наблюдения за изменением параметров эмпирических уравнений в зависимости от состава могут помочь при изучении влияния различных факторов на процессы упрочнения и отдыха в отдельности.

Параметры уравнений (6) — (8) являются весьма чувствительными характеристиками физико-химического состояния исследованных систем, поэтому изучение зависимости параметров эмпирических формул от концентрации сплавов может также быть применено для изучения физико-химических превращений в исследуемых системах.

А. М. Корольков [10] указывал, что при переходе фазовой границы не всегда наблюдается резкий излом на кривой твердость — состав и, следовательно, в этом случае определение границы растворимости затруднительно. Дополнительное привлечение к решению этой задачи изучения изменения параметров эмпирических формул с составом позволит более точно рассмотреть и ответить на поставленный вопрос.

Выводы

1. Исследовано влияние нагрузки, продолжительности действия нагрузки и температуры на твердость первичных (разбавленных) твердых растворов серебра в кадмии, ртути в олове и натрия, кадмия и сурьмы в свинце.

2. В пределах однофазной области наблюдается плавное (монотонное) изменение параметров эмпирических формул с составом, но при переходе от однофазной области к двухфазной имеет место резкое изменение параметров, указывающее на границу растворимости одного твердого тела в другом.

3. Изучение зависимости параметров эмпирических формул от состава может быть рекомендовано в качестве чувствительного метода физико-химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шишочкин, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 6, 1341, 1937.
 2. В. П. Шишочкин, Ж. техн. физ., 8, 1613, 1938.
 3. В. П. Шишочкин, Ж. прикл. химии, 2, 675, 1929.
 4. Н. С. Курнаков, С. А. Погодин, Е. С. Шпиганецкий, В. С. Зорин, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 13, 233, 1940.
 5. Н. В. Агеев, Н. Я. Талызин, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 13, 251, 1940.
 6. E. E. Schumacher, G. M. Bouton, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1667, 1927.
 7. L. Verard, Skrifter Norske Videnskaps-Akademie Oslo. I Math. — Naturw. Klasse, № 2, 27, 1947.
 8. L. I. Groen, Nature, 174, 836, 1954.
 9. Б. Г. Петренко, Е. Е. Черкашин, Укр. хим. ж., 12, 385, 1937.
 10. А. М. Корольков, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 1, 114, 1949.
-

APPLICATION OF THE PARAMETERS OF EMPIRICAL FORMULAS
CORRELATING HARDNESS AND TEMPERATURE AND DURATION OF LOAD
AND PRESSURE FOR DETERMINATION OF SOLUBILITY LIMITS IN THE SOLID
STATE

V. P. Shishokin and A. E. Nikerov (Leningrad)

Summary

A study has been made of the change in hardness as function of the change in load, duration of application of the load and the temperature of dilute solid solutions of silver in cadmium, mercury in tin, and sodium, cadmium and antimony in lead. It has been shown that a smooth (monotonous) change in the parameters of the empirical formulas with the composition takes place within the limits of the single phase region, but there is an abrupt change in parameters on transition from the single phase to a two phase region. This allows one to determine the solubility limits of one solid in another.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ

1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА КОЛИЧЕСТВО ПРИМЕСЕЙ В ОСАДКАХ ЦИНКА И МЕХАНИЗМ ИХ ВКЛЮЧЕНИЯ

А. А. Сутягина и К. М. Горбунова

Известно, что природа и физические свойства металла изменяются при включении в него различных примесей.

Поскольку в гальванотехнике с целью воздействия на структуру осадков и их свойства нередко прибегают к введению в электролиты добавок органических и неорганических веществ, естественно возникает вопрос о степени чистоты выделяемого на катоде металла. Вопрос этот интересен как с практической стороны — получение осадков с заданными свойствами за счет включения тех или иных примесей, так и с теоретической стороны — изучение механизма кристаллизации в присутствии добавок.

Согласно литературным данным, осадки металлов железной группы, получаемые из электролитов, содержащих органические кислоты, содержат углерод [1—4]. В железо, по данным Фрейха [5], в зависимости от условий электролиза, углерод включается в количествах от 0,67 до 0,76%; никель, осажденный из оксалатного электролита, содержит углерод в количествах от 1 до 2,5%. При изучении блескообразующего действия сульфоната в процессе никелирования Гардамом [6] обнаружено, что выделенные осадки содержат заметные количества углерода и серы, однако меньшие, чем было доложено Верником [7]. На возможность каталитического разложения серусодержащих добавок при электрокристаллизации никеля указывалось Раубом [8]. Эльце, исследовавший влияние тиомочевины на процесс электроосаждения никеля, указывает на присутствие в осадках сульфидной серы. Включение серы в гальванические осадки никеля, свинца, серебра наблюдалось и рядом других исследователей [10—19].

Ознакомление с литературой приводит к выводу о том, что данные о содержании примесей в осадках металлов, приведенные в работах различных авторов, нередко оказываются противоречивыми. Это обстоятельство следует объяснить, по нашему мнению, трудностями осуществления химического анализа, ввиду чего систематического изучения влияния условий электролиза на количество включений в осадках не проводилось. Сооставление приведенных в литературе данных о количестве примесей в осадках едва ли возможно, так как авторами не всегда точно указаны условия эксперимента.

Нами проведены систематические исследования по определению количества и форм включаемой серы в такие практически важные покрытия, как никель, кобальт и цинк, при введении в растворы поверхностноактивных веществ, содержащих серу.

При рассмотрении вопроса об источнике серы, попадающей в эти металлы, возникает предположение о том, что ионы SO_4^{2-} , находясь в растворе в большой концентрации, могут включаться в осадок. В литературе имеются некоторые сведения об адсорбции ионов сульфата на поверхности медного катода и включении их в осадок [20], а также о включении серы в осадки никеля за счет образования основных серноокислых солей у катода [21]. Однако при помощи исследований, проведенных нами с применением радиохимического и химического методов анализа, было показано, что сульфат-ионы раствора не являются источником серы, обна-

руживаемой в осадках. Количество серы, включаемой за счет адсорбции сульфат-иона, настолько ничтожно, что его можно не принимать в расчет.

Описываемые ниже методы определения количества и формы серы в электролитических осадках использованы нами как применительно к цинку, результаты исследования которого излагаются в настоящей статье, так и применительно к никелю и кобальту, результаты исследования которых будут представлены в другой статье.

Экспериментальная часть

Для определения общего количества серы, содержащейся в покрытиях, наряду с химическими методами анализа использовался радиохимический метод. Этот метод, подробно описанный ранее в работе одного из авторов [22], позволяет более быстро и точно определять общее содержание серы в осадках.

Химическому анализу подвергались навески металла, предварительно отделенного от основы. Для облегчения отделения металла последний осаждался на поверхность никеля, предварительно пассивированную посредством анодной обработки.

Получение осадков малых толщин, требуемых для проведения анализа на содержание примесей при помощи радиохимического метода, можно было проводить в небольших объемах раствора (порядка 100 мл). Для проведения анализа обычными химическими методами требуется достаточно большая навеска металла (0,5—1,5 г). Поэтому в последнем случае для получения однородных по составу осадков электролиз необходимо было проводить в растворе объемом не менее 1,5 л и во избежание снижения концентрации добавки за счет частичного окисления ее отделять анод от основного электролита.

Несмотря на эти предосторожности количества серы в осадках, определенные при помощи обычных аналитических методов, во всех случаях оказывались более низкими, чем количества, устанавливаемые при помощи радиохимического метода.

Использование метода выделения серы в виде сульфата бария [23], так же как и радиохимического метода, позволяет определить общее содержание серы в осадках. Наряду с этим представляло интерес установить, в каком виде сера присутствует в осадках: 1) находится ли она в виде сульфида металла, 2) является ли она составной частью адсорбированных металлом молекул добавок, содержащих серу, или же 3) в результате реакций в прикатодной зоне сера попадает в металл в элементарном виде?

Определение сульфидной серы в осадках проводилось двумя путями. Во-первых, применялся метод, описанный Дымовым [24], в котором содержание сульфидной серы устанавливается по количеству сероводорода, выделяемому из осадка при растворении его в разбавленной соляной кислоте. Однако при использовании этого метода следует учитывать возможность выделения сероводорода и из молекул серосодержащих веществ, включаемых в осадки в неизменном виде, за счет реакции каталитического разложения их на металле в присутствии водорода, выделяющегося при растворении осадка. Величина протекающей отсюда ошибки зависит от каталитических свойств металла; она велика для никеля и незначительна для цинка. По этой причине метод можно считать надежным при определении сульфидной серы в осадках цинка и недостаточно надежным при определении ее в никеле. В последнем случае ответ не будет однозначным, поскольку выделение сероводорода может являться следствием не только разложения сульфидов никеля, но и разложения молекул добавок, включаемых в осадок в неизменном виде.

Добавка	Концентрация добавки, г/л	раствора	Плотность раствора, г/см ³	Содержание серы, вес. %		
				общая	сульфидная	остаток серы после удаления сульфида
Тиомочевина	2,5	4,5	1,0	0,186	—	—
»	2,5	4,5	5,0	0,05	—	—
»	3,0	4,7	1,4	0,19	0,049	0,15
»	3,0	4,7	0,6	0,27	0,046	0,22
»	4,0	4,5	1,0	0,22	—	—
»	4,0	4,5	5,0	0,061	—	—
Аллилтиомочевина	2,0	3,8	1,0	0,049	0,004	0,048

Для проверки результатов анализа по определению сульфидной серы проведенного при помощи метода, описанного выше, нами были поставлены опыты по выделению сульфида из осадков путем анодного растворения никеля при потенциалах, не достигающих потенциала окисления серы.

Анодное растворение проводилось в электролите, содержащем хлористый никель с добавками борной кислоты и хлористого натрия. Результаты анализа раствора после анодного растворения никеля действительно подтвердили отсутствие окисления серы; сульфат-ионов в нем обнаружено не было.

Черные порошки, остающиеся после анодного растворения никеля, подвергались как рентгеновскому, так и химическому анализу. При этом установлено, что они являются сульфидами с переменным содержанием серы и никеля [25].

Поскольку на основании результатов анализа по определению общего количества серы в осадках нельзя сделать выводов о форме содержащейся в них серы и механизме ее включения, анализ дополнялся определением в осадках углерода. Последнее проводилось путем сжигания навески металла в токе кислорода *.

Сопоставление результатов, полученных при помощи описанных выше методов, позволило прийти к заключению о различии путей, которыми сера включается в осадки никеля и кобальта, с одной стороны, и цинка — с другой.

Электроосаждение цинка проводилось из раствора состава: 250 г/л $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 3,5—4,7, температура раствора 25°. В качестве добавок, содержащих серу, применялись такие вещества, как тиомочевина и аллилтиомочевина.

Проведение этого исследования представлялось нам интересным ввиду того, что количественные данные о содержании серы и характере ее связи с осадками металлов, полученных в присутствии этих добавок, в литературе почти полностью отсутствуют. Вместе с тем, без этих данных невозможно создать представления об истинном механизме действия добавок в процессе осаждения различных металлов.

Некоторые результаты анализа на содержание примесей серы в осадках цинка, полученных при различных условиях электролиза, представлены в таблице. В таблице приводятся данные об общем содержании серы, содержании серы, находящейся в осадке в виде сульфида, а также серы, присутствующей в виде молекул исходной тиомочевины. Последняя определялась в растворе, получаемом после растворения цинка в соляной кислоте и удаления из него сероводорода. Коллоидной серы в осадках цинка не было обнаружено.

* Содержание углерода в осадках определялось В. С. Седовой, которой авторы выражают благодарность.

На основании результатов анализа осадков, представленных в таблице, можно сделать вывод, что общее содержание серы, включаемой в цинк, невелико (по сравнению, например, с осадками никеля, которые в некоторых случаях содержат более 6% серы), несмотря на то, что концентрация добавок, содержащих серу в цинковом электролите, была достаточно высокая (2—4 г/л тиомочевины против 0,1—0,2 г/л, обычно добавляемых в никелевый электролит).

Содержание серы в осадках зависит от условий электролиза. Так, найдено, что количество серы в осадках возрастает, если условия электролиза изменяются в одном из следующих направлений: снижается катодная плотность тока, снижается рН электролита или возрастает концентрация добавки в растворе.

Результаты анализа осадков цинка показали, что в форме, связанной в виде сульфида, находится меньшая часть серы. Основная часть серы обнаруживается в растворе, получаемом при растворении цинка в соляной кислоте, после удаления из него сероводорода. Это указывает на то, что сера попадает в осадок в основном за счет включения молекул добавки в неизменном виде.

Последнее заключение подтверждается и данными анализа по определению содержания углерода в осадках. Например, в осадке цинка, содержащем 0,15% серы, которая может быть отнесена за счет включения молекул тиомочевины, содержалось 0,065% углерода (за вычетом количества углерода, обычно попадающего в цинк, осаждаемый из электролитов без добавок, но находящихся в контакте с обычной атмосферой). Расчет показывает, что это количество углерода, согласно формуле молекулы тиомочевины $CS(NH_2)_2$, должно быть связано с 0,17% серы. Наблюдаемую разницу (0,02%) между рассчитанным количеством углерода (или серы) и количеством, устанавливаемым анализом, можно отнести за счет ошибок эксперимента.

Результаты анализа осадков цинка, полученных в присутствии добавок, содержащих серу, показали, что соотношение между количеством серы, включаемой в осадки в виде сульфидов и в виде молекул добавки в неизменном виде, оказывается обратным тому, которое наблюдалось для никеля и кобальта [25]. Это указывает, в первую очередь, на различие действия добавок, содержащих серу, в процессе кристаллизации цинка, с одной стороны, и никеля и кобальта — с другой, а также на то, что отличия в механизме их влияния не могут быть правильно истолкованы без учета природы металла и его способности к химическому взаимодействию с молекулами добавки.

На основании приведенного выше экспериментального материала можно сделать вывод, что в случае цинка разложение добавок, содержащих серу, за счет химического взаимодействия их с поверхностью металла происходит лишь незначительно. Действие органических добавок, содержащих серу, при электрокристаллизации цинка следует отнести, по-видимому, за счет процесса адсорбции их в неизменном виде. Предположение об адсорбции молекул в неизменном виде не исключает возможности их связи в комплексные соединения с цинком до момента разряда.

Выводы

1. В процессе электрокристаллизации цинка не происходит заметного химического взаимодействия молекул добавок с металлом. По-видимому, в этом случае происходит в основном адсорбция молекул добавок в неизменном виде. Количество примесей в осадках цинка оказывается незначительным.

2. Механизм действия добавок зависит от природы металла и его способности взаимодействовать с добавкой данного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Avery, B. Dales, Ber., 2233, 1899.
2. S. Ehrenfeld, Ber., 38, 4139, 1905.
3. G. Lambries, Z. Elektrochem., 15, 973, 1909.
4. C. P. Madsen, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 45, 249, 1924.
5. P. K. Frölich, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 46, 87, 1924.
6. G. E. Gardam, Proc. Third Internat. conference on Electrodeposition, 1948.
7. S. Wernick, Electrolytic Polishing and Bright plating of Metals, London, 1948.
8. E. Raub, M. Wittum, Z. Elektrochem., 46, 71, 1940.
9. J. Elze, Metall, Heft 3/4, 104, 1955.
10. А. Муртазаев, Г. А. Цыганов, Бюл. АН УзССР, № 6, 18, 1947.
11. A. Brenner, W. Zentner, C. W. Jennigs, Plating, 39 (8), 880, 1952.
12. Ю. М. Позин, Влияние поверхностноактивных веществ на свойства электролитических металлов. Автореф. дис. Технологический институт им. Лепсовета, Л., 1958.
13. В. С. Вызго, Г. А. Цыганов, Докл. АН УзССР, № 5, 23, 1955.
14. А. Л. Шульц, Г. А. Цыганов, Докл. АН УзССР, № 3, 35, 1958.
15. K. E. Langford, Electroplat. and Metal Finish., 9, 2, 39, 1956; 9, 3, 71, 1956.
16. E. Beutel, A. Kutzelnig, Monatsh., 58, 295, 1931.
17. G. E. Gardam, A. Hotherhall, J. Electrodepositor's Techn. Soc., 15, 127, 1938.
18. М. А. Алимов, П. З. Фишер, Бюл. АН УзССР, № 7, 7, 1958.
19. S. E. Eaton, R. W. Fabian, E. H. Newton, Metal. Finish., 50, 12, 63, 1953.
20. F. G. Houtermans, D. Vincent, G. Wagner, Z. Elektrochem., 56, 10, 944, 1952.
21. А. И. Журич, А. С. Бушканец, Тр. Ленингр. политехн. ин-та им. М. И. Калинина, № 6, 28, 1953.
22. А. А. Сутягина, Заводск. лаборатория, 43, 1958.
23. W. S. Allen, A. Bishop, VIII Internat. Congress of Appl. Chemistry, 1, 33—51, 1912.
24. А. М. Дымов. Технический анализ руд и металлов, Металлургиядат, 1949, стр. 259.
25. А. А. Сутягина. Докл. АН СССР, 131, 133, 1960.

INVESTIGATION OF THE ELECTROCRYSTALLIZATION OF SOME METALS IN THE PRESENCE OF SURFACE ACTIVE SULPHUR-CONTAINING ADDITION AGENTS.

I. EFFECT OF THE ELECTROLYSIS CONDITIONS ON THE AMOUNT OF IMPURITIES IN A ZINC DEPOSIT AND MECHANISM OF THEIR INCORPORATION

A. A. Sutyagina and K. M. Gorbunova (Moscow)

Summary

The electrocrystallization of zinc from solutions containing additions of sulphur-containing organic compounds such as thiourea and allylthiourea has been investigated and it has been found that the quantity of impurities in the zinc deposits depend upon the electrolysis conditions and, in contrast to nickel, are very low in all cases. From analysis of zinc deposits as to the sulfur and carbon content and from an evaluation of the nature of the metal to sulfur bond it has been shown that, in contrast to nickel, no noticeable chemical reaction between the molecules of the addition agent and of the metal takes place. There are grounds to assume that in this case adsorption occurs of the molecules of addition agent in unchanged form. It has been suggested that the mechanism of action of the addition agents depends upon the nature of the metal and upon its ability to interact with the given type of agents.

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНОГО БЕНЗОАТНОГО РАДИКАЛА

Х. С. Багдасарян

Авторы работы [1] вычислили теплоту образования свободного бензоатного радикала в газообразном состоянии из теплоты сгорания твердой перекиси бензоила [2], энергии диссоциации перекиси бензоила на бензоатные радикалы (~ 31 ккал/моль) и теплоты сублимации перекиси бензоила, для которой было принято значение 20 ккал/моль. Они получили $\Delta H_f^0 = -21,4$ ккал/моль. Эта величина ΔH_f^0 приводит для энергии диссоциации бензоатного радикала на фенильный радикал и двуокись углерода



к величине -3 ккал/моль.

Недавно в работах [3] и автора совместно с Боровковой [4] была определена разность энергий активации реакции (1) и реакции присоединения бензоатного радикала к молекуле стирола



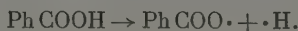
В работе [3] эта величина была определена из температурной зависимости содержания бензоатных групп, меченных C^{14} в карбоксиле, в полимере, полученном при полимеризации стирола (в различных концентрациях) в инертном растворителе. В работе [4] определялась температурная зависимость выхода CO_2 при распаде перекиси бензоила в смесях растворитель — стирол. Оба метода дали практически совпадающие результаты:

$$E_1 - E_2 \simeq 7 \text{ ккал/моль}.$$

Энергия активации реакции (2), по-видимому, заключена в пределах 4—8 ккал/моль, как и для других реакций присоединения радикалов к двойной связи. Если принять, что $E_2 = 6$, то для E_1 получим 13 вместо -3 ккал/моль. Считая, что эта величина совпадает с энергией диссоциации связи $\text{Ph} - \text{COO}\cdot$ в бензоатном радикале, для теплоты образования $\text{PhCOO}\cdot$ из уравнения (1) получим -37 ккал/моль ($\Delta H_f^0(\text{Ph}\cdot) = 70$ и $\Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -94$ ккал/моль).

Полученное значение $\Delta H_f^0(\text{PhCOO}\cdot)$, которое определено с точностью ± 3 ккал/моль, значительно отличается от величины $-21,4$, найденной в работе [1]. Расхождение, по-видимому, связано с ошибкой в определении теплоты сгорания перекиси бензоила или с неверной оценкой теплоты сублимации перекиси.

Найденное значение $\Delta H_f^0(\text{PhCOO}\cdot)$ позволяет вычислить энергию диссоциации карбоксильного атома водорода в молекуле бензойной кислоты



Так как $\Delta H_f^\circ (\text{PhCOO}) = -70,8 \text{ ккал/моль}$ (теплота сгорания бензойной кислоты равна $6317,3 \text{ кал/г}$ [5], теплота сублимации равна $21,8 \text{ ккал/моль}$ [6]), то

$$D(\text{PhCOO} - \text{H}) = 86 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [1] для уксусной, пропионовой и масляной кислот получены следующие значения для энергии отрыва карбоксильного атома водорода: 111,5; 109,5 и 102,5 ккал/моль. Таким образом, энергия отрыва карбоксильного атома водорода для бензойной кислоты значительно меньше, чем для карбоновых кислот алифатического ряда. Простой расчет показывает, что это различие объясняется значительно большей устойчивостью бензоатного радикала, чем это следует из термохимического правила аддитивности.

Атомную теплоту образования A молекулярной группы $\text{O}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}$ можно вычислить из $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COO}\cdot)$ и стандартных энергий связи. В работе [1] найдено, что $\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{COO}\cdot) = -45 \text{ ккал/моль}$, эта величина приводит к $A(\text{O}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}) = 281 \text{ ккал/моль}^*$. Аддитивный расчет для бензоатного радикала с учетом термохимического отклонения от аддитивности для фенильного кольца и найденного значения $A(\text{O}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}})$ дает для атомной теплоты образования бензоатного радикала 1580 ккал/моль , тогда как опытное значение равно 1605 ккал/моль . Разницу в 25 ккал/моль можно рассматривать как термохимический эффект сопряжения фенильного кольца с группой $\text{O}=\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{O}}$. Аналогичные расчеты для уксусной и бензойной кислот приводят к выводу, что термохимический эффект сопряжения фенильного кольца с карбоксильной группой равен нулю (атомная теплота образования карбоксильной группы оказалась равной 392 ккал/моль).

Термохимический эффект сопряжения ΔQ для бензоатного радикала значительно больше той величины, которую можно ожидать для 2-фенилаллильного радикала, имеющего то же число π -электронов и то же пространственное расположение атомных ядер, как и бензоатный радикал. ΔQ для 2-фенилаллильного радикала можно вычислить из ΔQ для бензильного радикала, предположив пропорциональность между ΔQ и энергией сопряжения $\Delta \varepsilon$, вычисленной методом молекулярных орбит в простейшем варианте, т. е.

$$\Delta Q = k \Delta \varepsilon.$$

Для бензильного радикала $\Delta Q = 22 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta \varepsilon = 0,72 \beta$ ** следовательно, $k = 30,5$. Так как для 2-фенилаллильного радикала $\Delta \varepsilon = -0,35 \beta$ ***, то $\Delta Q = 10,5 \text{ ккал/моль}$, что значительно меньше опытной величины $\sim 25 \text{ ккал/моль}$, найденной для бензоатного радикала. Очевидно, сочетание электроноакцепторных свойств атомов кислорода с электронодонорными свойствами фенильной группы приводит к дополнительной энергетической стабилизации бензоатного радикала по сравнению с 2-фенилаллильным радикалом.

* Атомные теплоты образования (и термохимические эффекты сопряжения) здесь и ниже вычислены при помощи стандартных энергий связи, предложенных в работе [7]. Эти стандартные энергии связи выбраны так, что с учетом поправки на метильную группу ($1,5 \text{ ккал/моль}$) приводят к строгому соблюдению правила аддитивности для нормальных алканов, начиная с этана, и для этилена.

** Энергия сопряжения фенильного кольца с группой $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. |
*** Энергия сопряжения фенильного кольца с группой $\text{C}=\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Полная энергия π -электронов 2-фенилаллильного радикала равна $11,18 \beta$ [8].

Выводы

Из найденной ранее разности энергий активации (7 ккал/моль) реакции декарбоксилирования бензоатного радикала и реакции присоединения этого радикала к молекуле стирола получено $D(\text{Ph}-\text{CO}\dot{\text{O}}) = 13 \pm 2$ ккал/моль. Отсюда следует: $\Delta H_f^0(\text{PhCO}\dot{\text{O}}) = -37 \pm 3$ ккал/моль и $D(\text{PhCOO}-\text{H}) = 86 \pm 3$ ккал/моль. Термохимический эффект сопряжения фенильного кольца с группой $\text{O} = \overset{|}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\dot{\text{O}}$ равен 25 ккал/моль.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Jaffe, E. Prosen, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **27**, 416, 1957.
2. J. Breitenbach, J. Derkosch, Monatsh., **81**, 689, 1950; **82**, 177, 1951.
3. J. Bevington, J. Tool, J. Polymer Sci., **26**, 413, 1958.
4. Х. С. Багдасарьян, В. А. Боровкова, Ж. физ. химии, в печати.
5. A. Magnus, Z. phys. Chemie (BDR), **9**, 141, 1956.
6. M. Davies, I. Jones, Trans. Faraday Soc., **50**, 1042, 1954.
7. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, **24**, 1326, 1950.
8. Я. К. Сыркин, М. Я. Дяткина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **2**, 153, 1946.

ENERGY OF FORMATION OF THE FREE BENZOATE RADICAL

Kh. S. Bagdasaryan (Moscow)

Summary

From the earlier obtained difference in activation energies (7 kcal/mole) between decarboxylation of the benzoate radical and its addition to a styrene molecule it has been found that $D(\text{Ph}-\text{CO}\dot{\text{O}}) = 13 \pm 2$ kcal/mole. It then follows that $\Delta H_f^0(\text{PhCO}\dot{\text{O}}) = -37 \pm 3$ kcal/mole and $D(\text{PhCOO}-\text{H}) = 86 \pm 3$ kcal/mole. The thermochemical effect of conjugation of the phenyl ring with the group $\text{O} = \overset{|}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\dot{\text{O}}$ is 25 kcal/mole.

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ИОНОВ H^+ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО НАБЛЮДЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ И РАСТВОРА

Е. А. Каймаков и В. Б. Фикс

В статье содержится описание экспериментальной методики и результаты опытов по измерению концентрационной зависимости чисел переноса ионов H^+ в растворах HCl по совместному наблюдению движения ионов и раствора.

Экспериментальная часть

Принципиальная схема измерений чисел переноса по совместному наблюдению движения ионов и раствора изложена в [1].

Основой прибора является стеклянная измерительная трубка, конструкция которой показана на рис. 1. Трубка имеет U-образную форму и ее можно условно разделить на катодную и анодную части. Вверху катодной части находится резервуар 1 объемом $\sim 50 \text{ см}^3$, соединяющийся трубкой 3 с электродным сосудом 2, в который впаивают платиновый электрод 4. Резервуар 1 переходит в катодную трубку 5, которая заканчивается стеклянным фильтром 6. Трубка 7 соединяет катодную часть с анодной и переходит в анодную измерительную трубку 8. Анод в виде тонкой платиновой проволоки 9 ($d = 0,2 \text{ мм}$) закреплялся в специальном держателе из органического стекла 10. Катодная часть трубки и часть анодной охвачены стеклянной рубашкой, в которую подавалась жидкость из термостата. Верхняя часть анодного колена охвачена небольшим холодильником 14, который можно подключить к термостату. Таким образом, температуру верхней части раствора в анодном колене можно задавать независимо.

Резервуары 1 и 2 закрываются припаянными пробками. Резиновые трубки соединяют оба резервуара с устройством для регулирования противотока. Это устройство состоит из капиллярной трубки 11, опущенной в сосуд 12, частично заполненный водой. Движение электролита через измерительную трубку от катода к аноду (противоток) задается давлением газа, который выделяется при электродном процессе на катоде. Давление определяется глубиной погружения трубки 11 в воду. Подъемное устройство 13, собранное на крышке сосуда, позволяло плавно менять глубину погружения капилляра, а вместе с тем и величину противотока в измерительной трубке.

Наблюдение за движением границы производилось в трубке 5 (катодная часть), движение уровня раствора наблюдалось в трубке 8 (анодная часть). Измерительные трубки выбирались достаточно однородными и затем тщательно градуировались ртутью. Таким образом, сечение любой части измерительной трубки было известно с точностью $\pm 0,1\%$.

Перед началом опыта оба измерительных колена трубки заполнялись индикаторным электролитом. Затем в измерительную трубку катодной части вносились порции кварцевого песка крупностью 40–60 μ . После уплотнения длина столбика песка над фильтром составляла 3–4 см. Во время этих операций трубка тщательно прогревалась для удаления растворенного газа. Затем индикаторный электролит отбирался из катодной части, которая после тщательной промывки заполнялась исследуемым раствором. Граница между растворами продавливалась в песок на глубину около 2 см. Исследуемый электролит заполнял не только измерительную трубку, но также и часть резервуаров 1 и 2. Измерительная трубка вставлялась в прибор и соединялась с термостатами и источником тока. В раствор, заполняющий резервуар 2, обычно добав-

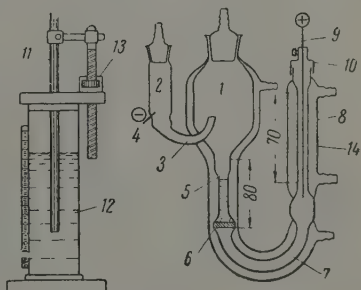


Рис. 1. Конструкция измерительной трубки и устройство для регулирования скорости движения границы

лялась кислота, соли которой образуют исследуемые электролиты. Наличие кислоты исключало образование быстрых ионов OH^- , которые могли бы проникать в измерительную трубку и искажать результаты измерений. Стеклянная вата, помещенная в трубку 2, препятствовала перемещиванию основного объема исследуемого электролита в 1 с подкисленным раствором в 2. В некоторых случаях контроль за наличием кислоты осуществлялся окрашенным индикатором pH. После включения тока граница между исследуемым и индикаторным электролитами автоматически формировалась в песке. Подбором противотока граница некоторое время удерживалась в песке, а затем выводилась в свободную от песка часть измерительной трубки.

Температура катодной части поддерживалась постоянной ультратермостатом. В некоторых случаях, о которых будет сказано ниже, температура верхней части раствора в анодной части поддерживалась отдельным термостатом. Наблюдение за положением границы и раствора осуществлялось двумя отсчетными микроскопами МИР-1, закрепленными в специальных подъемных устройствах, со шкалами, снабженными нулем. Точность определения длины составляла 0,05 мм. Выпрямитель, питающий трубку, имел регулируемый стабилизатор тока, собранный на одной лампе типа 6П6 и стабилизаторе СГ-4С. Используемый стабилизатор тока значительно проще, чем электронные схемы, применяемые в некоторых других работах по измерению чисел переноса [2, 3], и обеспечивал постоянство тока с точностью до 0,2% при изменении сопротивления трубки на 15—20%. Выпрямитель давал напряжение 800 в.

Установление стационарного состояния в индикаторном электролите. При измерениях чисел переноса методом движущейся границы значительное внимание уделяется подбору концентрации индикаторного электролита [4]. Он подбирается так, чтобы концентрации электролитов, имеющих общую границу, удовлетворяли соотношению Кольрауша

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

В методе совместного наблюдения нет необходимости подбирать концентрацию индикаторного электролита. Нарушение равновесия раствора, связанное с изменением концентрации электролита, не может приводить к ошибкам, поскольку любые перемещения раствора в этом методе измеряются. Что касается кольраушевской концентрации, то она устанавливается в индикаторном электролите автоматически. Действительно, регулируя скорость противотока, нетрудно остановить границу и выждать до тех пор, пока в индикаторном электролите в значительной области установится стационарное состояние. Если индикаторный электролит окрашен, то процесс «подстройки» легко наблюдается визуально.

При измерении чисел переноса в растворах электролитов высоких концентраций граница обычно помещается в пористый заполнитель. Экспериментально было показано, что подстройка в пористом заполнителе оказывает некоторое влияние на результаты измерений, тогда как влияние подстройки вне пористого заполнителя чрезвычайно мало. Для устранения этого влияния перед началом каждого опыта граница удерживается противотоком до тех пор, пока не произойдет подстройка в пористом заполнителе. При длине пористого заполнителя (ниже границы), равной 2—3 см, и $v_{\text{пр}} \sim 2—3$ см/час время подстройки $\tau \sim 30—60$ мин.

Влияние подбора концентрации индикаторного электролита на результаты опытов неоднократно проверялось. Исходная концентрация индикаторного электролита варьировалась от 1 до 5 N. Во всех случаях в пределах ошибок не наблюдалось никаких изменений результатов.

Тепловой режим измерительной трубки. Точность измерений чисел переноса существенно зависит от правильного выбора режима работы прибора. Это касается прежде всего диапазона токов и электрических полей в трубке. Выделение джоулева тепла вызывает ряд эффектов, которые могут существенно исказить измерения или даже сделать их невозможными, если параметры трубки и рабочий режим выбраны неправильно. Решая уравнение теплопроводности, нетрудно показать, что среднее превышение температуры внутри трубки над темпе-

ратурой наружной стенки

$$\Delta T = \frac{qr^2}{2l_1} \left(\frac{1}{4} + \frac{l_1}{l_2} \ln \frac{R}{r} \right),$$

где q — количество тепла, выделяющееся в единице объема, r — внутренний радиус трубки, R — внешний радиус трубки, l_1 и l_2 — коэффициенты теплопроводности раствора и материала стенок трубки соответственно. Для большинства растворов $l_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ кал/см·град·сек и мало зависит от концентрации. Если измерения производятся в трубке, заполненной кварцевым песком, то $l_1 = 2,8 \cdot 10^{-3}$. Для стенок трубки $l_2 \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$. Это выражение использовалось нами при выборе теплового режима измерительной трубки.

Отметим наиболее важные эффекты, связанные с температурным режимом трубки.

1. Ионная конвекция. Подвижность ионов является функцией температуры и поэтому скорости ионов на различных расстояниях от центра трубки будут различными:

$$v_i = [U_0 + \beta \Delta T(\rho)] E,$$

где β — температурный коэффициент подвижности. Поскольку сама граница движется с некоторой средней скоростью $v_{гр}$, то скорости ионов в центральных областях трубки будут больше скорости границы, а скорости ионов у стенок несколько меньше $v_{гр}$. Таким образом, вдоль трубки будет происходить конвекция ионов со скоростью $\Delta v_i = v_i - v_{гр}$. Можно показать, что такое движение ионов эквивалентно дополнительному диффузионному перемешиванию с коэффициентом диффузии, который может быть вычислен по следующей формуле (см., например, [5, 6]):

$$D_K = \frac{2}{Dr_0^2} \left[\int_0^{r_0} \int_0^\rho \Delta v_i(\rho) \rho d\rho \right]^2 \frac{d\rho}{\rho}.$$

Ионная конвекция приводит к размытию границы между электролитами. Параметры измерительной трубки и ее рабочий режим выбирались так, что эффективный коэффициент диффузии был порядка 10^{-5} см²/сек.

2. Конвективный унос индикаторного электролита. Средняя температура в электролитах, имеющих общую границу, различна, поскольку они обладают различной электропроводностью. Перепад температуры в районе границы вызывает явление, которое мы назвали конвективным уносом индикаторного электролита. Заключается оно в том, что часть индикаторного электролита конвективным потоком уносилась из района границы в передний электролит. В большинстве случаев граница при этом оставалась достаточно резкой и явление проявлялось лишь в занижении скорости границы. Скорость ионов становилась нелинейной функцией тока. Это явление особенно хорошо наблюдается в случае столбиков окращенных электролитов ($CuCl_2$ или $CoCl_2$), помещенных между HCl и $CdCl_2$. С течением времени длина «зажатого» столбика уменьшается. Визуально нельзя было отметить изменения цвета HCl , однако на поверхности катода обнаруживалось присутствие высадившегося металла (Cu). В качестве примера в таблице приведены результаты одного из таких опытов.

h мм	6	5	4	3	2	1	0
t мин.	0	20	40	60	75	85	90

Концентрация $HCl = 2 N$, h — длина столбика $CuCl_2$ при постоянном токе через трубку. Увеличение скорости конвективного уноса при уменьшении h может быть объяснено влиянием раствора $CdCl_2$, температура в котором больше, чем в $CuCl_2$. Скорость конвективного уноса увеличивается также с увеличением тока. Влияние конвективного уноса на

результаты измерений чисел переноса для растворов, концентрация которых не превышала $2N$, устранялось подбором теплового режима измерительной трубки. При диаметре катодной части $1,5 \text{ мм}$ рабочий диапазон токов в наших опытах был от $0,5$ до 5 ма . С увеличением концентрации наблюдается резкое возрастание конвективного уноса. Влияние конвективного уноса в этом случае можно устранить: либо используя трубки очень малого диаметра, либо помещая границу в пористый заполнитель. Однако первый путь приводит к увеличению ошибок и затрудняет измерение чисел переноса.

Особенности измерения скорости раствора. Измерения скорости раствора могут быть выполнены с достаточной точностью лишь в том случае, если

выполнено основное условие — любые перемещения уровня электролита, не связанные с движением раствора в электрическом поле, должны быть либо исключены, либо учтены в качестве поправок. Перемещения уровня раствора, не связанные с противотоком, могут быть вызваны следующими факторами.

1. Тепловым расширением раствора в анодной части.
2. Испарением растворителя из анодной части.
3. Уходом растворителя, обусловленным электродными процессами.

Эти факторы учтены в конструкции измерительной трубки. Влияние испарения растворителя было проверено в специальных

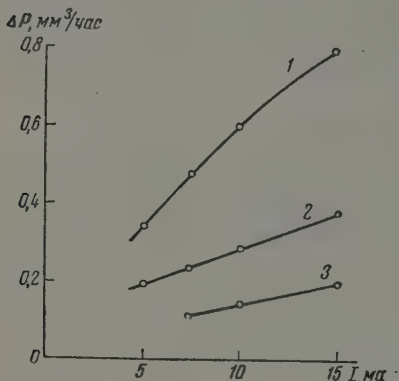


Рис. 2

опытах. При этом было показано, что если температура раствора в районе мениска не превышает 25° , то можно пренебречь поправкой на испарение растворителя. При измерении чисел переноса в растворах хлоридов на платиновом аноде выделяется газообразный хлор. Насыщение пузырьков хлора парами воды приводит к дополнительному уносу растворителя. Количество воды ΔP , уносимое газом, в зависимости от тока и расстояния h от уровня раствора до открытого конца трубки, определялось в специальных опытах. Результаты этих опытов, представленные на рис. 2, позволяют в случае необходимости вносить соответствующие поправки к скорости границы. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют $h = 20, 50$ и 75 мм .

Измерения в присутствии заполнителя. В наших опытах конвективный унос индикаторного электролита полностью устранялся путем помещения границ между электролитами в пористый заполнитель. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок крупностью $40-60 \text{ м}$. Измерения в песке имеют определенные особенности.

1. При использовании песка можно увеличить напряженность поля в трубке, т. е. скорости ионов, что повышает точность измерений.

2. Наличие песка не позволяет использовать оптические границы, т. е. границы между бесцветными растворами, поскольку их можно наблюдать лишь в случае очень высоких концентраций. Это ограничивает выбор индикаторных электролитов.

3. Наличие песка в принципе может приводить к изменению чисел переноса.

4. Эффективное сечение трубки S_v , заполненной песком, отличается от сечения свободной трубки S_0 . Это следует учитывать при измерениях чисел переноса. Теоретически эффективное сечение трубки определяется следующим образом:

$$S_v = \frac{1}{l} \int_0^l S(x) dx,$$

где $S(x)$ — переменное сечение трубки, свободное от песка. Так как форма частиц и характер их упаковки неизвестны, то рассчитать точно S_v невозможно. Однако эту величину или коэффициент заполнения $K_v = S_v/S_0$ нетрудно измерить на опыте. Наиболее точные значения K_v получаются при заполнении катодной трубки определенной навеской и, следовательно, определенным объемом сухого песка. После уплотнения песка измеряется объем $V_{см}$, который он занял в трубке:

$$K_v = 1 - \frac{V_{п}}{V_{см}}.$$

Ошибка при этом составляет $\sim 1\%$ и вносит основной вклад в общую погрешность при измерении чисел переноса в растворах высоких ($c > 2N$) концентраций.

Известно, что при определенных условиях песок, как и другие заполнители, может изменять эффективные подвижности и, следовательно, числа переноса ионов. В концентрированных растворах при диаметре пор 40—60 μ этот эффект чрезвычайно мал. Это следует из теоретических соображений [7] и подтверждается на опыте, в частности, прямым сопоставлением данных, полученных нашим методом с использованием песка, с данными, полученными другими методами для растворов концентраций выше $2N$.

Измерения при неподвижной границе. Метод совместного наблюдения допускает различные способы измерений, которые связаны с возможностью управлять движением границы при помощи противотока. Общий способ наблюдения заключается в том, что при произвольном противотоке измеряется скорость границы и скорость раствора. Если противоток сделать близким нулю, то основные измерения будут связаны с границей, а скорость раствора будет учитываться как малая поправка. Этот способ удобен тем, что измерение положения границы может быть сделано весьма точно. Поправки при измерениях скорости раствора становятся несущественными, поскольку скорость раствора мала и нет необходимости уточнять ее малыми поправками. Однако в этом случае при измерениях в песке, как уже отмечалось, существенной является погрешность в определении коэффициента заполнения. В ряде случаев, особенно при измерениях на высоких концентрациях, которые производятся в присутствии заполнителя, представляется удобным использовать другой предельный случай наблюдений: измерения при неподвижной границе.

Приводимые ниже измерения чисел переноса ионов H^+ в растворах HCl выполнены при неподвижной границе. В анодной части происходит накопление растворителя, уровень которого измеряется.

Рассмотрим некоторые количественные соотношения. Будем относить, как это обычно делается, подвижность ионов в водных растворах к неподвижному растворителю. Пусть v_{ip} — скорость ионов относительно растворителя, v_{it} — скорость ионов относительно трубки и v_{pt} — скорость растворителя относительно трубки,

$$v_{ip} = u_i E = \frac{IT_i}{Fc_i S_i}. \quad (1)$$

С другой стороны,

$$v_{it}^{(1)} = v_{гр} = v_{ip}^{(1)} - v_{рт}^{(1)}. \quad (2)$$

Поток растворителя одинаков во всех сечениях измерительной трубки, поэтому можем записать следующее условие:

$$c_p^{(1)} v_{рт}^{(1)} S^{(1)} = c_p^{(2)} v_{рт}^{(2)} S^{(2)}, \quad (3)$$

где $c_p^{(i)}$, $v_{рт}^{(i)}$, $S^{(i)}$ — концентрация растворителя, скорость растворителя и сечение измерительной трубки соответственно. Индекс 1 отно-

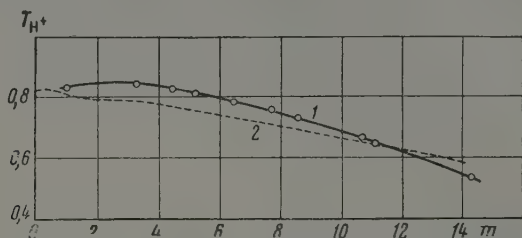


Рис. 3. Результаты измерений чисел переноса ионов H^+ в растворах HCl при 20°

сится к раствору в районе границы, индекс 2 — к мениску раствора в анодной части. Из (3) получим:

$$v_{рт}^{(1)} = \frac{c_p^{(2)} S^{(2)}}{c_p^{(1)} S^{(1)}} v_{рт}^{(2)}.$$

Подставляя $v_{рт}^{(i)}$ в (2), найдем

$$V_{it} = V_{гр} = \frac{IT_i}{Fc_i S_i} - \frac{c_p^{(2)} S^{(2)}}{c_p^{(1)} S^{(1)}} v_{рт}^{(2)}. \quad (4)$$

Поскольку в нашем случае $V_{гр} = 0$, из (4) получим формулу для расчета числа переноса:

$$T_i = Fc_i S_2 \frac{c_p^{(2)} v_{рт}^{(2)}}{c_p^{(1)} I}. \quad (5)$$

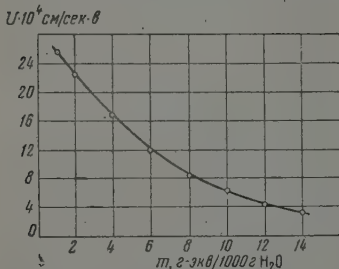
Входящая в (5) концентрация $c_p^{(2)}$ относится к мениску раствора в анодной части, где из-за гитторфова обеднения концентрация электролита обычно весьма мала, т. е. можно считать, что $c_p^{(2)}$ соответствует чистому растворителю. Тогда, как нетрудно видеть,

$$\frac{c_p^{(2)}}{c_p^{(1)}} c_i = c_i',$$

где c_i' — концентрация исследуемого электролита, выраженная в моляльностях. Поэтому (5) можно представить в форме

$$T_i = \frac{F}{I} v_{рт}^{(2)} S_2 c_i'.$$

Рис. 4. Зависимость эффективной подвижности ионов H^+ от концентрации HCl при 20°



Результаты измерений чисел переноса ионов H^+ в растворах соляной кислоты представлены на рис. 3. Для сравнения пунктирной кривой приведены результаты измерений чисел переноса H^+ в растворах H_2SO_4 ,

выполненные методом э. д. с. [8]. На основании этих результатов построена зависимость эффективной подвижности ионов H^+ от концентрации HCl (рис. 4).

Авторы приносят благодарность чл.-кор. АН СССР Б. П. Константинову за постоянное внимание к работе.

Выводы

1. Рассмотрены основные факторы, влияющие на точность измерения чисел переноса методом совместного наблюдения движения ионов и раствора. При измерениях чисел переноса в растворах электролитов высоких концентраций весьма существенное значение имеют явления ионной конвекции и конвективного уноса индикаторного электролита, которые могут быть исключены правильным выбором теплового режима и параметров измерительной трубки.

2. Измерены числа переноса ионов H^+ в растворах HCl при концентрации от 1,02 до 14,4 *м*. Изменение чисел переноса водородных ионов в соляной кислоте имеет такой же характер, как и зависимость чисел переноса H^+ в растворах H_2SO_4 , полученная методом э. д. с.

Ленинградский физико-технический
институт

Поступила
11. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Каймаков, В. Б. Фикс, Приборы и техн. эксперим., № 6, 95, 1957.
2. D. T. Hopkins and A. K. Covington, J. Scient. Instrum., 34, 20, 1957.
3. M. Spigo, H. N. Parton, Trans. Faraday Soc., 48, 265, 1952.
4. D. A. MacInnes, L. G. Longworth, Chem. Rev., 11, 171, 1932.
5. W. Westhaver, J. Res. Nat. Bur. Standards, 38, 169, 1947.
6. В. Б. Фикс, Ж. техн. физ., 27, 1282, 1957.
7. Электрокинетические свойства капиллярных систем, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1956.
8. W. J. Hamer, J. Amer. Chem. Soc., 57, 662, 1935.

MEASUREMENT OF THE TRANSPORT NUMBERS OF H^+ IONS IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY OBSERVING CONCURRENTLY THE MOTION OF THE IONS AND OF THE SOLUTION

E. A. Kaimakov and V. B. Fiks (Leningrad)

A discussion has been presented of the basic factors influencing the accuracy of determination of the transport numbers by concurrent observation of the ions and of the solution. Of considerable importance in the determination when carried out in highly concentrated electrolyte solutions are ionic convections and the convective removal of indicator electrolyte. These effects can be eliminated by the correct selection of the thermal conditions and the parameters of the measuring tube. Using the concurrent observation method, the transport numbers of H^+ in HCl solutions of concentrations varying from 1.02 M to 14.4 M were determined. The change in the transport numbers of hydrogen ions in hydrochloric acid is of the same nature as that for H^+ in sulfuric acid solutions measured by the emf method.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН И 2-МЕТИЛ-5-ЭТИЛПИРИДИН

А. Ф. Фролов, М. А. Логинова и М. М. Киселева

В последние годы винилпиридины нашли применение во многих отраслях промышленности, в частности в текстильной и фармацевтической, в производстве ионообменных смол, для получения ингибиторов коррозии и т. д. В промышленности СК винилпиридины применяются для сополимеризации с дивинилом.

Одним из наиболее доступных винилпиридинов оказался 2-метил-5-винилпиридин. Он может легко получаться путем конденсации паральдегида с аммиаком по реакции Чичибабина с получением первоначально 2-метил-5-этилпиридина и последующим дегидрированием его до метилвинилпиридина [1].

В настоящей статье приводятся результаты исследования давления насыщенных паров 2-метил-5-этилпиридина ($C_8H_{11}N$) и 2-метил-5-винилпиридина (C_8H_9N), а также равновесие жидкость — пар для данной пары веществ.

Экспериментальная часть

Методика анализов. Определение 2-метил-5-этилпиридина в смесях с углеводородами и кислородсодержащими веществами производилось методом нейтрализации пиридина как основания титрованным раствором кислоты в присутствии индикатора метилоранжа.

Определение 2-метил-5-этилпиридина в смесях с 2-метил-5-винилпиридином производилось следующими двумя методами.

а. По показателю преломления на рефрактометре Аббе. Зависимость n_{20}^D смеси от содержания 2-метил-5-винилпиридина была получена на основе искусственных смесей. Измерения показателя преломления производились при 20° , поддерживаемой ультратермостатом. Точность отсчета — единица третьего знака после запятой. Точность определения составляет приблизительно $\pm 2,0\%$ относительных.

б. Бромид-броматным методом, как непредельного соединения.

В работе в основном применялся рефрактометрический метод. Бромид-броматный метод применялся лишь в отдельных случаях как контрольный для проверки и сравнения результатов, полученных рефрактометрическим методом.

Исходные вещества. Чистые 2-метил-5-этил- и 2-метил-5-винилпиридины были получены из технических продуктов (катализаторов) путем многократной ректификации в вакууме (остаточное давление $5-10$ мм рт. ст.) на лабораторной колонке эффективностью 35 теор. тарелок.

Характеристика чистых веществ представлена в табл. 1.

Характеристика чистых веществ

Таблица 1

Вещества	Т. кип., $^\circ C$	d_4^{20}	n_D^{20}	Литературные данные
2-Метил-5-этилпиридин, применявшийся	176,6 (760 мм)	0,9194	1,4971	[2]
2-Метил-5-этилпиридин, по литературным данным	176,6 (760 мм)	0,9184	1,4971	
2-Метил-5-винилпиридин, применявшийся	69,7 (11 мм)	0,9597	1,5450	
2-Метил-5-винилпиридин, по литературным данным	—	0,958	1,5454	[3]

При разгонке смесей, содержащих 2-метил-5-винилпиридин, в исходную смесь и готовый продукт — дистиллат с целью уменьшения полимеризации вводился ингибитор в количестве 0,1%. В качестве ингибиторов применялись элементарная сера и метол.

Постановка и проведение опытов. В работе применялся циркуляционный прибор типа Отмера [4], изображенный на рис. 1. Обогрев колбы-кипятильника производился в масляной бане.

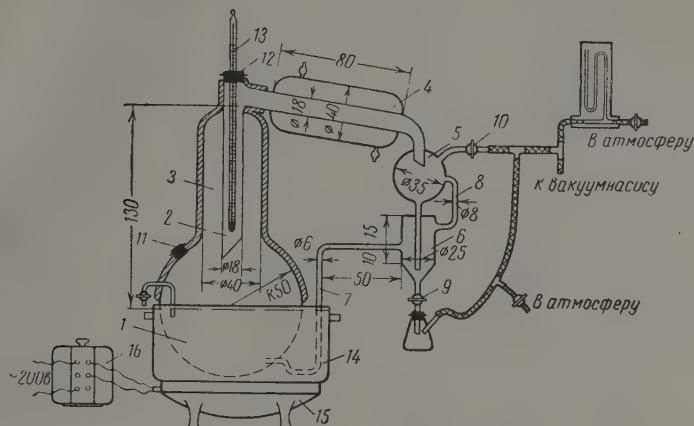


Рис. 1. Прибор для определения давления насыщенного пара и равновесия жидкость — пар: 1 — колба-кипятильник, 2 — пароводяная трубка, 3 — паровая изоляция пароводяной трубки, 4 — холодильник-конденсатор, 5 — расширитель, 6 — приемник конденсата пара, 7 — циркуляционная трубка, 8 — воздушка, 9, 10 — краны, 11, 12 — корковые пробки, 13 — термометр, 14 — масляная баня, 15 — электроплитка, 16 — лабораторный трансформатор

С целью уменьшения конденсации пара на стенках аппарата и исключения эффекта ректификации, а также уменьшения теплового напряжения обогреваемой поверхности наружная поверхность куба до холодильника изолирована слоем асбеста толщиной 8—10 мм.

При работе в колбу загружалось 200 мл исследуемой жидкости. Когда в загрузаемой смеси имелось более 40% 2-метил-5-винилпиридина, в колбу добавлялся ингибитор в количестве 0,1—0,2% от веса жидкости.

Обогрев масляной бани осуществлялся на электроплитке; регулирование кипения производилось при помощи лабораторного автотрансформатора. Разрежение в системе создавалось масляным насосом и поддерживалось моностатом: замеры давления производились ртутным мановакуумметром и вакуумметром.

Измерение температур производилось проверенным ртутным термометром. Наблюдения температуры и давления производились при помощи специального оптического устройства, позволяющего производить отсчет на ртутном мановакуумметре с точностью 0,1 мм и на ртутном термометре с точностью 0,1°.

Время введения аппарата в режим — 2 часа. Анализами четырех проб пара, отобранных последовательно через каждые 15 мин. после часового кипения смеси, было установлено, что этого времени достаточно для достижения равновесия жидкость — пар.

При анализе рефрактометрическим методом количество жидкости в одной пробе составляло от 0,5 до 1,0 мл.

Пробы в течение опыта отбирались через каждые 10—15 мин.

Общее количество отбираемых проб составляло 4—5. Первая из отобранных проб не анализировалась, так как в нее могла попасть жидкость из кипятильника, а также смазка от крана на отборнике.

Ввиду того что количество жидкости, загружаемой в колбу, сравнительно велико (200—250 мл), а количество отбираемого пара относительно мало, при отборе 4—5 проб пара состав жидкости в кубе практически не должен меняться, что подтверждалось опытами по определению состава жидкости в основной колбе до отбора и после отбора проб для разных концентраций исходной смеси.

Поэтому анализы жидкой фазы в большей части опытов не производились, а принимались по составу исходной смеси, загружаемой в колбу.

Таблица 2

Влияние отбора проб конденсата пара на состав смеси в колбе

Состав изучаемой жидкости			
До отбора проб конденсата пара		После отбора четырех проб конденсата пара	
n_D^{20}	вес. %, C_8H_8N	n_D^{20}	вес. %, C_8H_8N
1,5030	12,4	1,5032	12,4
1,5080	23,0	1,5080	23,0
1,5270	62,2	1,5269	62,2
1,5312	70,9	1,5310	70,8
1,5292	87,6	1,5394	87,7

Таблица 3

Зависимость давления насыщенного пара 2-метил-5-этилпиридина от температуры

Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура пара, °C	Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура пара, °C
6,0	51,90	186,0	130,70
24,0	75,94	242,0	137,10
37,0	86,34	303,0	145,06
52,0	94,18	461,0	158,1
92,0	100,56	521,0	162,57
116,0	114,57	633,0	189,6
144,0	121,59	758,0	176,66

Таблица 4

Зависимость давления насыщенного 2-метил-5-винилпиридина от температуры

Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура пара, °C	Остаточное давление, мм рт. ст.	Температура пара, °C
41,0	69,62	251,0	143,92
25,0	85,75	357,0	154,52
39,5	94,2	462,0	163,15
112,0	120,1	757,0	183,185
			(кипит с разложением, быстрая полимеризация)

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Постоянный режим кипения и равномерная циркуляция жидкости в аппарате устанавливались по числу капель конденсата пара, поступающего в отборник проб из холодильника.

Производилась проверка влияния интенсивности кипения на показания термометра, в результате чего было выяснено, что скорость циркуляции жидкости практически не оказывает влияния на показания термометра.

Для работы был выбран режим кипения со скоростью отбора пара 10—30 капель за 30 сек., этот режим кипения для наших смесей был равномерным и устойчивым.

Зависимость от температуры давления насыщенного пара 2-метил-5-этилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина*.

Результаты измерения давления пара приведены в табл. 3 и 4.

* В табл. 3 и 4 приведены средние значения температуры из 4—5 опытов, отличающиеся не более чем на $\pm 0,2^\circ$.

Таблица 5

Равновесие жидкость — пар в системе 2-метил-5-этилпиридин — 2-метил-5-винилпиридин при 20 мм рт. ст.

Т _{пара} , °C	Число капель за 30 сек.	Состав жидкости		Состав пара	
		20 <i>n_D</i>	вес. %, C ₈ H ₁₁ N	20 <i>n_D</i>	вес. %, C ₈ H ₁₁ N
79,9	15	1,5443	2,2	1,5436	3,8
78,85	15	1,5427	5,4	1,5413	8,45
78,10	18	1,5394	12,4	1,5360	19,4
77,30	16	1,5352	20,8	1,5298	31,85
76,76	12	1,5310	29,2	1,5258	40,4
76,4	13	1,5270	37,8	1,5269	50,4
75,64	14	1,5210	50,4	1,5150	63,0
75,1	11	1,5169	59,0	1,5109	71,23
74,6	13	1,5119	69,4	1,5071	79,0
74,2	15	1,5082	77,0	1,5040	85,5
73,8	14	1,5050	83,6	1,5020	89,6
73,6	12	1,5035	86,6	1,5012	91,5
73,02	13	1,5005	92,7	1,4991	95,5
72,2	15	1,4918	98,0	1,4976	98,8

Полученные зависимости в пределах изученных температур и давлений описываются с точностью $\pm 4\%$ уравнениями Антуана [5, 6] для: 2-метил-5-этилпиридина

$$\lg p = 7,97 - \frac{2234,1}{263 + t}; \quad (1)$$

для 2-метил-5-винилпиридина

$$\lg p = 6,77 - \frac{1369,0}{169 + t}. \quad (2)$$

Определение равновесия жидкость — пар в системе 2-метил-5-этилпиридин — 2-метил-5-винилпиридин. Опыты проводились при остаточном давлении 20 мм рт. ст., что соответствовало температуре кипения смесей не выше 80° . При этих температурах в присутствии ингибитора раствор сохранял относительную стабильность, образование полимера было незначительным.

Результаты опытов представлены в табл. 5.

Для более точной качественной проверки опытных данных и выявления более мелких погрешностей нами использован метод, рекомендуемый Бушмакиным [7], заключающийся в построении зависимости относительной летучести от концентрации жидкости. Эта зависимость графически представлена на рис. 2. Из графика следует, что экспериментальные точки с некоторым разбросом ложатся около прямой с $\alpha = 1,67$.

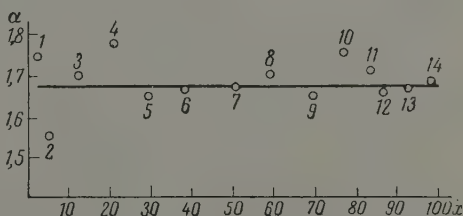


Рис. 2. Зависимость $\alpha = f(x)$ для системы 2-метил-5-этилпиридин — 2-метил-5-винилпиридин; x — концентрация 2-метил-5-этилпиридина в жидкости в вес.%; $\alpha = \frac{y(100-x)}{x(100-y)}$

Выводы

Зависимость давления насыщенных паров 2-метил-5-этилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина от температуры выражается уравнениями (1) и (2).

2. Получены данные о равновесии жидкость — пар бинарной смеси 2-метил-5-винилпиридин — 2-метил-5-этилпиридин.

Поступила
11. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, А. М. Кутьин, Т. П. Вернова и Е. В. Ярош, Изв. вузов, Х и ХТ, № 5, 92, 1958.
2. И. Хейльборн, Г. М. Бенбери. Словарь органических соединений, Изд. иностр. лит., 1949, 703.
3. Frank, Ind. Eng. Chem., 80, 879, 1948.
4. D. F. Otmer, Ind. Eng. Chem., 35, 614, 1953.
5. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953, 192.
6. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 2 по ред. Тлищева, 1947, 11.
7. И. Н. Бушмакин, Е. Д. Воейкова, Ж. общ. химии, 19, 1615, 1949.

SATURATED VAPOR PRESSURE AND VAPOR—LIQUID EQUILIBRIUM OF THE SYSTEM 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE—2-METHYL-5-ETHYLPYRIDINE

A. F. Frolov, M. A. Loginova and M. M. Kiselev (Yaroslavl)

Summary

The saturated vapor pressures of 2-methyl-5-ethylpyridine and 2-methyl-5-vinylpyridine as functions of temperature have been determined and the factors of Antoine's equation expressing the relation of $P = \varphi(T)$ have been calculated. Vapor — liquid equilibrium data of the mixture of the above compounds have been determined and plots of $x - y$ and $t - x, y$ have been made.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА БЕРТЛО ДЛЯ РАСЧЕТА
СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Н. Н. Дрозин

Экспериментальное определение энтропий твердых соединений представляет весьма трудоемкий процесс. Поэтому разработка методов их расчета имеет значительный практический интерес. В ряде работ выведены общие закономерности для энтропий и предложены способы их расчета [1—12].

Наиболее универсальные методы даны Р. Венером [7], В. А. Киреевым [5] и Латимером [8]. Точность расчета энтропий по Венеру, как отмечает автор, составляет 4—5 э. е.

Способ Киреева и Латимера дает возможность рассчитать энтропию многих соединений с точностью до 1—5 э. е.

В настоящем исследовании предлагается способ расчета энтропий, основанный на применении принципа Бертло.

Как известно, согласно принципу Бертло, мерой химического сродства является теплота реакции. Это положение остается справедливым только в том случае, когда изменение термодинамического потенциала равно теплоте реакции.

Изменение термодинамического потенциала при протекании химической реакции определяется уравнением $\Delta Z = \Delta H - T \Delta S$, где ΔH и ΔS — тепловой эффект и изменение энтропии реакции, T — температура процесса.

В случае соблюдения принципа Бертло прирост энтропии реакции равен нулю. Область применения принципа Бертло обычно ограничивают реакциями между твердыми веществами, так как в этом случае ΔS или равно нулю, или, если отличается от нуля, то гораздо меньше, чем в случае участия в химических процессах газообразных веществ.

Однако даже при взаимодействии твердых веществ принцип Бертло выполняется далеко не всегда точно. Только для определенных классов химических реакций между твердыми веществами он вполне оправдывается.

Если ионное соединение взаимодействует с элементами, относящимися к той же подгруппе периодической системы Менделеева, что и элемент, образующий положительно заряженный ион, то энтропия реакции в этом случае должна равняться нулю (табл. 1).

Автором рассмотрено применение принципа Бертло для 108 реакций, из которых 16 приведены в табл. 1. Отклонения ΔS от нуля не превышают 2 э. е. для 91 реакций из 108 рассмотренных. В остальных случаях отклонения составляют обычно 2—4 э. е.

Результаты расчета неизвестных энтропий при помощи принципа Бертло приведены в табл. 2. В качестве примера приведем расчет энтропии LiCl . Под формулами веществ в уравнении (1) (табл. 2) подписываем значение их стандартных энтропий. Принцип Бертло оправдывается в том случае, если сумма энтропий веществ до реакции равна сумме энтропий веществ после реакции. На основании этого положения составляем уравнения с одним неизвестным. Решая четыре уравнения для реакций (1) —

Таблица 1

Стандартные энтропии реакций между соединениями элементов и элементами той же подгруппы периодической системы, находящимися в виде простых тел

Уравнение реакции	ΔS реакции	Уравнение реакции	ΔS реакции
1. $\text{LiF} + \text{Na} = \text{NaF} + \text{Li}$ 8,3 12,2 14,0 6,7	+0,2	9. $\text{CuBr} + \text{Ag} = \text{AgBr} + \text{Cu}$ 22,9 10,2 25,6 7,96	+0,5
2. $\text{LiF} + \text{K} = \text{KF} + \text{Li}$ 8,3 15,2 15,9 6,7	-0,9	10. $\text{AgBr} + \text{Au} = \text{AuBr} + \text{Ag}$ 25,6 11,4 27,0 10,2	+0,2
3. $\text{LiF} + \text{Rb} = \text{RbF} + \text{Li}$ 8,3 16,6 18,0 6,7	-0,2	11. $\text{ZnCl}_2 + \text{Cd} = \text{CdCl}_2 + \text{Zn}$ 25,9 12,3 28,3 9,95	+0,1
4. $\text{LiF} + \text{Cs} = \text{CsF} + \text{Li}$ 8,3 19,8 19,8 6,7	-1,6	12. $\text{ZnJ}_2 + \text{Cd} = \text{CdJ}_2 + \text{Zn}$ 38,0 12,3 40,2 9,95	-0,1
5. $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Li}$ 25,0 2·12,2 35,7 2·6,7	-0,3	13. $\text{AlCl}_3 + \text{Ga} = \text{GaCl}_3 + \text{Al}$ 36,9 10,2 40,5 6,8	+0,2
6. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{K} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}$ 35,7 2·15,2 42,0 2·12,2	+0,3	14. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{In} = \text{In}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ 12,2 2·13,9 27,0 2·6,8	+0,6
7. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba} = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}$ 46,2 16,2 51,1 9,95	-1,3	15. $\text{GeO}_2 + \text{Sn} = \text{SnO}_2 + \text{Ge}$ 12,5 10,7 12,5 10,14	-0,6
8. $\text{SrCO}_3 + \text{Ba} = \text{BaCO}_3 + \text{Sr}$ 23,2 16,2 26,8 13	+0,4	16. $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{As}$ 25,0 2·10,5 29,4 2·8,4	-0,4

(4), получаем четыре значения искомой энтропии x , из которых находится среднее значение энтропии LiCl . Для выполнения расчета энтропий веществ по Латимеру была использована составленная автором [8] таблица энтропий элементов, входящих в соединения в качестве положительных ионов, и таблица энтропий отрицательных ионов.

Энтропия элемента, являющегося положительно заряженным ионом в соединениях, рассчитывалась Латимером с учетом массы, ионного радиуса и заряда.

Энтропия отрицательного иона получалась вычитанием энтропий элементов, являющихся в соединении положительным ионом, из энтропий веществ, содержащих общий анион, и последующим усреднением полученных величин. Применяемый метод расчета энтропии анионов переносит погрешности расчета энтропии катионов на значение энтропии анионов. При расчете энтропии аниона Латимер не учитывает, что ее значение зависит от положения в таблице Менделеева элементов, с положительными ионами которых соединяется данный анион.

Энтропии, рассчитанные по способу Латимера, во многих случаях отличаются от полученных при помощи принципа Бертло. Сравнение проведено для 158 веществ, из которых для 12 веществ результаты отражены в табл. 2. Значения энтропий, рассчитанные по способу Латимера, показаны вне скобок в графе 4.

Разница между значениями энтропий, полученными при помощи принципа Бертло и по способу Латимера, наблюдается в пределах 0—1, 1—2, 2—3 и свыше 3 э. е. соответственно для 44, 37, 29, 48 веществ из 158 рассмотренных.

Таблица 2

Расчет неизвестных стандартных энтропий

Уравнение реакции	Искомая энтропия соединения x	Среднее значение энтропии соединения	Оценка энтропии по Лати-меру	Оценка энтропии по Кирееву
1. $\text{LiCl} + \text{Na} = \text{NaCl} + \text{Li}$ $x \quad 12,2 \quad 17,3 \quad 6,7$	11,8	11,5	13,5 (13,3)	13,7
2. $\text{LiCl} + \text{K} = \text{KCl} + \text{Li}$ $x \quad 15,2 \quad 19,76 \quad 6,7$	11,3			
3. $\text{LiCl} + \text{Rb} = \text{RbCl} + \text{Li}$ $x \quad 16,6 \quad 22,0 \quad 6,7$	12,1			
4. $\text{LiCl} + \text{Cs} = \text{CsCl} + \text{Li}$ $x \quad 19,8 \quad 23,9 \quad 6,7$	10,8			
5. $\text{LiOH} + \text{K} = \text{KOH} + \text{Li}$ $10,2 \quad 15,2 \quad x \quad 6,7$	18,7	18,5	14,2 (17,0)	16,9
6. $\text{NaOH} + \text{K} = \text{KOH} + \text{Na}$ $15,3 \quad 15,2 \quad x \quad 12,2$	18,3			
7. $\text{LiOH} + \text{Rb} = \text{RbOH} + \text{Li}$ $10,2 \quad 16,6 \quad x \quad 6,7$	20,1	19,9	16,9 (19,7)	19,2
8. $\text{NaOH} + \text{Rb} = \text{RbOH} + \text{Na}$ $15,3 \quad 16,6 \quad x \quad 12,2$	19,7			
9. $\text{NaClO}_3 + \text{K} = \text{KClO}_3 + \text{Na}$ $x \quad 15,2 \quad 34,2 \quad 12,2$	31,2	31,6	32,4 (32,5)	32,6
10. $\text{NaClO}_3 + \text{Rb} = \text{RbClO}_3 + \text{Na}$ $x \quad 16,6 \quad 36,3 \quad 12,2$	31,9			
11. $\text{NaHCO}_3 + \text{K} = \text{KHCO}_3 + \text{Na}$ $24,4 \quad 15,2 \quad x \quad 12,2$	27,4	27,3	26,6 (26,4)	26,0
12. $\text{NaHCO}_3 + \text{KCl} = \text{KHCO}_3 + \text{NaCl}$ $24,4 \quad 19,8 \quad x \quad 17,3$	26,9			
13. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}$ $x \quad 9,95 \quad 46,2 \quad 13,0$	49,2	48,5	47,4 (48,9)	48,5
14. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaSO}_4 = \text{SrSO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $x \quad 25,9 \quad 28,2 \quad 46,2$	48,5			
15. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba} = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}$ $x \quad 16,2 \quad 51,1 \quad 13,0$	47,9			
16. $\text{CaSO}_3 + \text{Mg} = \text{MgSO}_3 + \text{Ca}$ $24,2 \quad 7,8 \quad x \quad 9,95$	22,0	21,1	22,5 (22,5)	22,7
17. $\text{CaSO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{MgSO}_3 + \text{CaSO}_4$ $24,2 \quad 21,9 \quad x \quad 25,9$	20,2			

Таблица 2 (продолжение)

Уравнение реакции	Искомая энтропия соединения x	Среднее значение энтропии соединения	Оценка энтропии по Латимеру	Оценка энтропии по Кирееву
18. $\text{ZnSO}_4 + \text{HgO} = \text{HgSO}_4 + \text{ZnO}$ 29,8 17,2 x 10,5	36,5	36,7	32,6 (35,3)	34,5
19. $\text{CdSO}_4 + \text{HgO} = \text{HgSO}_4 + \text{CdO}$ 32,8 17,2 x 13,1	36,9			
20. $\text{AlJ}_3 + \text{Ga} = \text{GaJ}_3 + \text{Al}$ 48,0 10,2 x 6,8	51,4	51,4	48,7 (51,2)	49,1
21. $\text{BiCl}_3 + \text{Sb} = \text{SbCl}_3 + \text{Bi}$ 45,3 10,5 x 13,6	42,2	42,2	33,9 (42,9)	43,7
22. $\text{CrCl}_3 + \text{Mo} = \text{MoCl}_3 + \text{Cr}$ 31,5 6,8 x 5,7	32,6	32,6	33,0 (33,6)	33,4
23. $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Pd} = \text{Pd(OH)}_2 + \text{Ni}$ 19,0 8,9 x 7,2	20,7	20,7	21,7 (21,2)	22,6

Недостаток способа Латимера можно в значительной степени исправить, если использовать наш метод. Так, например, энтропию OH^{1-} в KOH следует рассчитывать не по энтропии любой гидроокиси, а по энтропии NaOH , катион которой находится в одной подгруппе с калием, вычитая из нее энтропию натрия в NaOH , значение которой можно взять у Латимера [13].

В табл. 2 (графа 4) даны в скобках энтропии, рассчитанные по уточненному варианту способа Латимера. Сравнение полученных значений энтропий с величинами, рассчитанными посредством принципа Бертелло, проведено для 169 веществ, из которых для 12 веществ значения стандартных энтропий показаны в табл. 2.

Разница между значениями энтропий, рассчитанных по уточненному варианту способа Латимера, с полученными при помощи принципа Бертелло в пределах 0—1, 1—2, 2—3 и выше 3 э. е. имеет место соответственно для 68, 57, 42 и 2 веществ из 169 рассмотренных.

Сравнение значений энтропий, рассчитанных способом Киреева (табл. 2), с полученными по принципу Бертелло выполнено для 153 веществ; из них для 12 веществ значения стандартных энтропий показаны в табл. 2.

Разница между значениями энтропий, рассчитанными по способу Киреева, с полученными с использованием принципа Бертелло наблюдается в пределах 0—1, 1—2, 2—3 и выше 3 э. е. соответственно для 49, 38, 38 и 28 веществ из 153 рассмотренных.

Выводы

Предложен новый способ расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений при помощи принципа Бертелло. Результаты расчетов сопоставлены с полученными по способу Латимера и Киреева.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 43, 818, 1921.
2. E. D. Eastman, J. Amer. Chem. Soc., 45, 80, 1923.
3. Г. Улих, Химическая термодинамика, Л., 1932.
4. К. К. Келлеу, U. S. Bur. Min. Bull., № 350, 1932.
5. В. А. Киреев, Сб. работ по физической химии, 181, Изд-во АН СССР, 1947.
6. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии, 22, 1271, 1948.
7. Р. Венер, Термохимические расчеты, Изд. иностр. лит., М., 1950.
8. W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1480, 1951.
9. Н. Н. Дрозин, Ж. прикл. химии, 25, 1109, 1952.
10. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 28, 353, 1954.
11. Н. Н. Дрозин, Ж. физ. химии, 29, 788, 1955.
12. Н. Н. Дрозин, Тр. Всесоюз. ин-та содовой промышл., 9, 132, 1956.
13. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд. иностр. лит., М., 1954.

APPLICATION OF BERTHELOT'S PRINCIPLE IN CALCULATING STANDARD
ENTROPIES OF INORGANIC SOLIDS

N. N. Drozin (Khar'kov)

S u m m a r y

A new method for calculating entropies of inorganic solids with the aid of Berthelot's law has been proposed. The results of the calculation were compared with those obtained by Latimer's and by Kireev's methods.

О МОДЕЛИ ЗОНЫ ГОРЕНИЯ ТУРБУЛЕНТНОГО ПЛАМЕНИ

С. М. Когарко и В. Я. Басевич

Представления поверхностной и объемной моделей зоны горения гомогенных смесей в турбулентном потоке [1—4] обсуждались неоднократно, но до сих пор нет единого мнения о том, какая из них является правильной. В нашей работе [5], а также в работах [6, 7] показывается, что не прореагировавшая смесь в зоне горения имеет температуру, близкую к исходной. Последнее справедливо по крайней мере для условий проведенных опытов. Это является прямым доказательством правильности представлений поверхностной модели горения.

Однако в некоторых работах опытный материал как будто противоречит этим представлениям. Так, в работе [8] зарегистрировано уменьшение относительного выхода света из пламени на единицу прореагировавшего топлива с увеличением скорости потока, что объясняется авторами переходом от поверхностного механизма горения к объемному. Далее, в работе [9] приводятся данные, что смеси разных горючих и составов с одинаковыми нормальными скоростями пламен имеют различные скорости распространения пламени в турбулентном потоке, откуда также делаются выводы о нарушении поверхностного горения. Наконец, вывод о сильном расширении поверхности горения делается в работе [10] на основании того, что обнаруживаемые положения максимумов интенсивности свечения H_2O , CH , C_2 и CO_2 в пространстве не совпадают, а расходясь, причем их последовательность не соответствует той, которая наблюдалась в ламинарном пламени. В других аналогичных работах это не было обнаружено, возможно, вследствие того, что указанное расхождение очень невелико.

В настоящей работе на основе экспериментальных данных делается попытка показать, что выводы из работ [8—10] не являются единственными и что имеющийся опытный материал может быть объяснен представлениями поверхностной модели горения. Существенную роль при этом могут играть мелкомасштабные пульсации, меньшие ширины фронта пламени, которые увеличивают перенос внутри него. Влияние такого переноса на поверхность горения можно, по-видимому, в некоторой степени моделировать введением в исходную смесь продуктов горения. В описываемых ниже экспериментах исследовалось влияние добавок продуктов сгорания на свечение турбулентного пламени.

Экспериментальная часть

Методика. В работе использовались две установки. Одна из них, приведенная на рис. 1, состояла из воздушного компрессора, электроподогревателя 1, смесителя для подачи топлива 2, ввода 3 для воды и углекислого газа и закрытой камеры сгорания 4 с кварцевыми боковыми стенками, перед которой мог устанавливаться турбулизатор и в которой при помощи двух водородных пилотных горелок стабилизировался прямой «двухмерный» факел пламени. На этой установке свечение пламени регистрировалось при помощи фотоумножителя со светочувствительными, расположенного на большом расстоянии от камеры сгорания, так что зону горения можно рассматривать как точечный источник света. Другая установка имела аналогичную схему, только вместо смесителя 2 устанавливалась вспомогательная горелка для предварительного сжигания небольшого количества топлива, а вместо ввода 3 — смеситель для основного горючего.

В этом случае камера сгорания была открытой, и на \angle -образном стабилизаторе держался обращенный двухмерный факел пламени. Свечение регистрировалось путем фотографирования и последующего фотометрирования, причем за меру интенсивности принимался, как и в работе [11], максимум потемнения в зоне горения в некотором определенном сечении за стабилизатором.

Все расходы измерялись диафрагмами и трубками Прандтля, а коэффициенты избытка воздуха α дополнительно контролировались химическим анализом и температурой продуктов горения.

Результаты эксперимента. Аналогично работе [8], на установке 1 был измерен относительный выход света из пламени на единицу прореагировавшего топлива при разных скоростях потока для городского газа и смеси пропан — бутан при начальной температуре потока

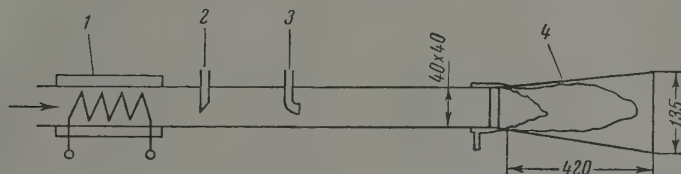


Рис. 1. Схема установки: 1 — электроподогреватель; 2 — смеситель; 3 — ввод для H_2O и CO_2 ; 4 — камера сгорания

25° с турбулизатором, обеспечивающим степень турбулентности 12% (рис. 2). Из рис. 2 видно, что отношение выхода света I/v к его значению при минимальной скорости $(I/v)_0$ уменьшается с ростом скорости в диапазоне от 7 до 34 м/сек на 10—15%, что несколько меньше, чем в работе [8]. Вероятно, это объясняется тем, что в нашей работе вследствие больших размеров установки поток был всегда турбулизован даже при v_0 , а в работе [8] при значении v_0 поток был ламинарным.

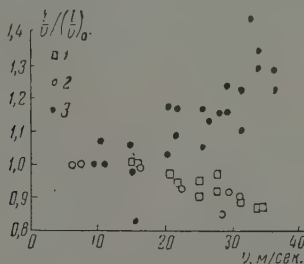


Рис. 2

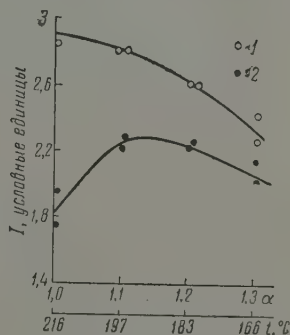


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного выхода света $\frac{I}{v}$ от скорости v для разных топливно-воздушных смесей при $t = 25^\circ$: 1 — пропан-бутан, $\alpha = 1,31$; 2 — городской газ, $\alpha = 1,15$; 3 — водород, $\alpha = 5,63$

Рис. 3. Интенсивность свечения для разных составов смеси для городского газа; $v = 16,8$ — $18,7$ м/сек: 1 — без присадки; 2 — с присадкой 6,2% продуктов сгорания смеси воздуха с пропан-бутаном

Однако, как было предположено и как действительно оказалось, такое изменение относительного выхода света не является свойством турбулентных пламен вообще и в случае водородо-воздушной смеси наблюдается увеличение относительного выхода света с увеличением скорости. В этих опытах во избежание обратного перескока пламени использовалась очень бедная смесь с $\alpha = 5,63$.

Как показали опыты на установке II, небольшие присадки к горючей смеси городского газа продуктов реакции пламени пропан-бутана с тем же коэффициентом избытка воздуха приводят к снижению интенсивности свечения (рис. 3). Этот результат следует сопоставить с обнаруженным ранее [11] на этой же установке повышением интенсивности свечения при добавках продуктов реакции водородного пламени, содержащих свободные атомы и радикалы.

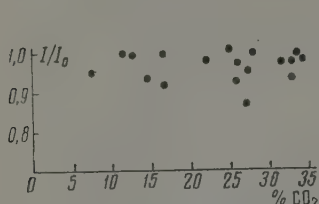


Рис. 4. Зависимость снижения свечения от присадки CO_2 (в процентах к содержанию в продуктах сгорания) для городского газа: $v = 9,3$ м/сек, $\alpha = 1,43$, $t = 25^\circ$

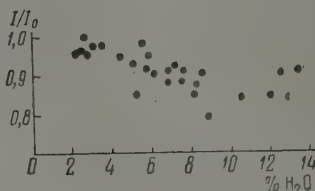


Рис. 5. Зависимость снижения свечения от присадки H_2O (в процентах к содержанию в продуктах сгорания) для городского газа: $v = 9,3$ м/сек, $\alpha = 1,43$, $t = 155^\circ$

Для выяснения того, какие продукты сгорания способствуют тушению люминесценции, на установке I к топливно-воздушной смеси подмешивалось некоторое количество углекислого газа и воды. Даже значительная присадка CO_2 — до 30% по отношению к его количеству в продуктах сгорания — слабо уменьшала свечение пламени (рис. 4). Присадка воды действует сильнее — максимальное свечение уменьшается на 10–15% при подаче от 0 до 12% по отношению к ее количеству в продуктах сгорания. Применение светофильтров зеленого (пропускание в области $\lambda = 4300\text{--}5000$ Å) и синего (пропускание в области $\lambda = 3000\text{--}45000$ Å) незначительно изменяет величину ослабления свечения, однако зеленому в разных сериях опытов всегда соответствовало большее среднее ослабление (табл. 1).

Таблица 1

Относительное снижение интенсивности с присадкой воды 12%
от содержания в продуктах сгорания

Опыт	1	2	3	4	5	6	7	8	Средние значения
Для синего свето- фильтра	0,94	0,94	0,95	0,87	0,90	0,90	0,89	0,91	0,91
Для зеленого светс- фильтра	0,84	0,92	0,86	0,90					0,88

Обсуждение результатов

При обсуждении результатов опытов будем исходить из того, что присадка продуктов сгорания в свежую смесь в некоторой мере моделирует явления, которые имеют место в условиях повышенного обмена между продуктами сгорания и свежей смесью во фронте турбулентного пламени за счет действия мелкомасштабных пульсаций. Разумеется, короткоживущие продукты пламенных реакций, активные частицы-радикалы и атомы не могут таким образом быть введены в свежую смесь в соответствующих концентрациях и действительно вводимые концентрации оказываются меньшими.

Рассмотрим вопрос об изменении свечения пламени при разных скоростях потока. О том, что введение продуктов горения через небольшой интервал времени из диффузионного водородного пламени повышает интенсивность свечения турбулентного пламени углеводородов и водорода, сообщалось в работе [11]. Из настоящих опытов следует, что введение продуктов горения из углеводородо-воздушного пламени снижает интенсивность свечения. По-видимому, воздействие продуктов горения на свечение пламени, связано с соотношением количества активных частиц, повышающих интенсивность свечения пламени, и стабильных продуктов реакции, в частности воды, понижающих ее. В зависимости от этого соотношения и имеет место обнаруживаемое в опытах повышение относительного выхода света с увеличением скорости потока у водородо-воздушных и понижение у углеводородо-воздушных пламен.

Таблица 2
Скорости распространения пламени
в турбулентном потоке

Топливо	Состав смеси	Температура, °C	Без присадки $\frac{м}{сек}$	С присадкой $\frac{м}{сек}$
Городская газ	1	475	1,84	2,67
Водород	2,3	180	1,84	4,2

Рассмотрим вопрос об отсутствии строгого соответствия между нормальными и турбулентными скоростями распространения пламени. Поскольку введение активных частиц из водородного пламени изменяет (повышает) скорость распространения пламени в турбулентном потоке [11], трудно ожидать, что усиленный перенос в свежую смесь продуктов пламенных реакций в одинаковой мере будет изменять скорость пламени, нормальную к элементу поверхности, независимо от химической природы топлива, состава смеси и т. д. Логичнее предположить обратное. Более того, непосредственный опыт с введением в поток продуктов диффузионного водородного пламени показывает, что при одной и той же скорости распространения турбулентного пламени введение больших концентраций активных частиц в углеводородо-воздушное пламя может вызвать меньший относительный прирост скорости, чем в случае введения меньших концентраций в водородо-воздушное пламя. В табл. 2 приведено такое сопоставление для одной пары опытов, взятых из работы [11]. Здесь более высокая температура потока соответствует большей вводимой концентрации активных частиц и наоборот.

Наконец, перейдем к вопросу о наблюдавшемся в работе [10] расхождении линий максимальной интенсивности свечения для разных радикалов и возбужденных молекул в зоне турбулентного пламени. По-видимому, в этом случае предположение об усиленном переносе во фронте пламени недостаточно, если принимать, что толщина самого фронта пламени существенно не меняется (в десятки раз, как предполагается в работе [10]). Это можно объяснить, если предположить, что возможно некоторое перемешивание непрореагировавшей смеси с продуктами сгорания, неодинаковое в начале и конце турбулентной зоны и величина которого, как можно оценить по опытам [5, 7], не превышает 10% по отношению к свежей смеси. Тогда различное воздействие продуктов пламенных реакций на интенсивность свечения разных радикалов и молекул может привести к разделению в пространстве зоны максимумов свечения. В настоящих опытах присадка воды при регистрации свечения с зеленым светофильтром вызывала большее снижение интенсивности, чем с синим светофильтром. Что касается абсолютной величины снижения интенсивности, то в турбулентной зоне оно может быть и еще большим, чем получено в наших опытах, так как мы работали с турбулентными пламенами, где уже имеет место некоторое гашение, а кроме того, не только вода оказывает гасящее действие, а также и другие продукты сгорания, стабильные (CO_2) и нестабильные. Аналогично, в работе [8] обнаруживается, что для разных длин волн уменьшение относительного выхода света с увеличением

скорости потока меняется по-разному, в частности, наибольшее для длин волн, соответствующих радикалу C_2 и молекуле CO_2 . Если исходить из факта более сильного снижения интенсивности зеленого свечения и того, что в опытах [10] наблюдаются сначала максимумы свечения CH , а затем CS и CO_2 , с этой точки зрения позволительно предположить более сильное перемешивание в начале зоны.

Таким образом, имеющийся опытный материал целиком может быть объяснен представлениями поверхностной модели турбулентного пламени.

Выводы

1. Увеличение скорости потока изменяет относительный выход света из зоны пламени на единицу прореагировавшего топлива: уменьшает в случае углеводородо-воздушных смесей и увеличивает в случае водородо-воздушных.

2. Присадки стабильных продуктов реакции, воды и углекислого газа — уменьшают интенсивность свечения пламени.

3. Изменения в характере свечения, возникающие при турбулизации зоны пламени, а также отсутствие строгой пропорциональности между нормальной и турбулентной скоростями распространения пламени объяснены в рамках поверхностной модели зоны горения.

Академия наук СССР
Институт химической физики
г. Москва

Поступила
14. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Damköhler, Z. Electrochem., 46, 601, 1940.
2. К. И. Щелкин, Ж. техн. физ., 13, 520, 1943.
3. M. Sumnerfield, S. H. Reiter, V. Kebely, R. W. Mascolo, Jet Propulsion, 25, 377, 1955.
4. Е. С. Щетников. Сб. О турбулентном горении гомогенной смеси, Оборонгиз, 1956, стр. 50.
5. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., Энерг. и автоматика, № 2, 13—20, 1959.
6. J. H. Grover, E. N. Fales, A. C. Scurlock, ARS Journal, 29, 275, 1959.
7. Н. В. Кукушкин, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 8, 3, 1958.
8. R. R. John, M. Sumnerfield, Jet Propulsion, 27, 169, 1957.
9. Е. С. Щетников, К. П. Власов, Сб. О турбулентном горении гомогенной смеси, Оборонгиз, 1956, стр. 31.
10. K. Wohl, Z. phys. Chem., Neue Folge, 16, 387, 1958.
11. В. Я. Басевич, М. И. Девисhev, С. М. Когарко, Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, энерг. и автом., № 3, 138—144, 1960.

MODEL OF THE ZONE OF COMBUSTION OF A TURBULENT FLAME

S. M. Kogarko and V. Ya. Basevich (Moscow)

Summary

In contrast to the known fall in relative yield of light from the flame zone per unit reacted fuel with increase velocity of turbulent flow, characteristic of hydrocarbon-air mixtures, it has been found to increase in the case of hydrogen-air mixtures. Such change in light yield is explained in terms of the surface model of the combustion zone of a turbulent flame by the different ratios and different effects of the atoms, radicals and stable reaction products, penetrating the beginning of the combustion zone as a result of small-scale pulsations. The atoms and radicals increase and the stable products diminish the light intensity. An explanation has been proposed for other seeming contradictions of the surface model of the combustion zone of a turbulent flame.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖЕЛТОЙ ОКИСИ СВИНЦА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский и В. Ф. Лугинина

Целью настоящей работы явилось получение сведений о значениях термодинамических функций желтой окиси свинца в твердой и жидкой фазах. Данных о желтой окиси свинца опубликовано мало [1, 2]. Для жидкой фазы экспериментальные данные вообще отсутствуют. В литературе нет указаний на прямые определения теплоты плавления.

Нами было измерено теплосодержание и рассчитана теплоемкость желтой окиси свинца в интервале температур от 373,15 до 1193,15° К. Одновременно найдены теплота плавления и температура плавления.

Экспериментальная часть

Окись свинца, взятая для измерения, представляла собой препарат марки «ч. д. а.».

Использованные нами ампулы были изготовлены из золота чистотой 99,99% и имели форму усеченного конуса, диаметр верхнего основания которого равен 15 мм, нижнего основания — 12 мм, высота — 25 мм. Ампула снабжена капилляром высотой 20 мм с внутренним диаметром 2 мм.

Ампулу наполняли через капилляр окисью свинца, предварительно прокаленной в течение 2 час. при 600° в токе аргона. Ампулу с веществом быстро взвешивали на воздухе и устанавливали массу образца независимо от точности учета потерь металла, неизбежных при заплвлении капилляра. После этой операции ампула откачивалась, заполнялась аргоном под давлением $\frac{1}{3}$ атм, кончик капилляра заплывался.

Измерение теплосодержания производили по методу смешения. Установка и ход измерения описаны в прежних работах [3, 4].

Основные затруднения при работе с этим веществом вызываются неустойчивостью желтой модификации при температурах ниже 488—587° [5, 6].

Для того чтобы проверить, достаточна ли скорость охлаждения образца в калориметре, были проведены дополнительные исследования. Ампулу с образцом нагревали до 600°, выдерживали при этой температуре и сбрасывали в калориметр. После охлаждения ампулу вскрывали и убеждались в полном отсутствии красной модификации. Таким образом была установлена применимость метода смешения для измерений с желтой окисью свинца.

Однако если ампулу с образцом не сбрасывать после нагрева в калориметр, а охлаждать на воздухе, то в этом случае скорость охлаждения явно недостаточна: остывшее вещество имело буровато-зеленоватый оттенок.

Учет теплопотерь, связанных с охлаждением образца за время падения его в калориметре, осуществляется при помощи опытов с пустой ампулой, проведенных в тех же условиях и в том же интервале температур, что и опыты с образцом [7]. Было установлено, что при такой методике исключения указанных ошибок остаточные погрешности, связанные с несколькими неодинаковыми теплопотерями пустой ампулы и ампулы с образцом, малы. Величина их не более 0,05%.

Для того чтобы не определять теплосодержание пустых ампул при точно тех же температурах, при которых производятся опыты, находилась температурная зависимость эффективных теплопотерь пустых ампул. Под эффективными теплопотерями в данном случае подразумеваются разности между экспериментально определенными теплосодержаниями ампул и соответствующими известными из каких-либо источников величинами для металла ампул.

Оказалось, что эффективные теплопотери q золотой ампулы могут быть выражены в функции температуры при помощи уравнения

$$q = 2,2 + 0,0056t + 0,1 \cdot 10^{-4}t^2 \text{ (дж)}. \quad (1)$$

За основу брались данные Егера для золота [8]. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от этого уравнения составляло 0,8 дж. Легко видеть, что на результатах измерений не сказываются погрешности данных [8].

Результаты измерений. В табл. 1 приводятся экспериментально найденные величины теплосодержаний желтой окиси свинца для твердой и жидкой фаз. Все значения теплосодержаний приведены к одной начальной температуре 293,15° К. При этой температуре методом последовательных приближений была найдена теплоемкость, равная 45,523 дж/моль·град. Неопределенность, внесенная такой экстраполяцией, не превышает 0,01%. Молекулярный вес принят 223,21.

Молярное теплосодержание окиси свинца

Таблица 1

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{293,15},$ дж/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{293,15},$ дж/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{293,15},$ дж/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{293,15},$ дж/моль
376,40	3876,0	669,0	18771	968,4	35207	1158,0	47705
376,85	3935,6	672,6	18969	975,6	35774	1158,0	47761
424,46	6244,9	677,7	19178	975,7	35709	1159,8	48440
425,54	6330,3	771,7	24285	975,8	35708	1164,1	53167
425,57	6288,9	772,7	24323	975,9	35642	1165,6	59004
468,45	8360,7	773,0	24345	1073,6	41371	1167,2	62988
470,45	8523,0	773,8	24412	1074,0	41401	1174,0	72219
544,98	12215	774,5	24444	1123,7	44293	1176,0	71835
545,54	12334	775,2	24494	1123,9	44301	1177,2	72937
546,32	12345	875,2	30003	1142,8	45649	1185,1	73589
547,04	12368	877,4	30140	1143,5	45629	1195,1	74239
599,86	15124			1144,0	45796		
600,26	15172			1155,2	46872		
604,82	15440						

Уравнение для теплосодержаний твердой желтой модификации окиси свинца, построенное при помощи способа [9], имеет вид

$$H_T - H_{293,15} = 46,349T + 5,674T^2 \cdot 10^{-3} + \frac{356895}{T} - 15292,7 \text{ дж/моль} \quad (2)$$

(300 — 1165,7° К).

Для жидкой окиси свинца получено уравнение

$$H_T - H_{293,15} = 65T - 3443 \text{ дж/моль} \quad (3)$$

(1165,7 — 1200° К).

Средние отклонения экспериментальных точек от кривых по уравнениям (2) и (3) одинаковы и составляют 0,15%.

Для теплоемкости твердой фазы соответствующее уравнение будет

$$C_p = 46,35 + 11,35 \cdot 10^{-3}T - \frac{356900}{T^2}. \quad (4)$$

Теплота плавления, вычисленная по уравнениям (2) и (3), оказалась равной 25580 дж/моль или 6,1 ккал/моль* и энтропия плавления 21,92 дж/моль·град или 5,24 ккал/моль·град.

Температура плавления, определенная по скачку кривой, построенной по способу [9], равна $1170 \pm 4^\circ \text{ К}$. Приведенная оценка неопределенности для значения температуры плавления нуждается в дополнительном уточнении, поскольку содержание примесей в препарате не может считаться малым.

* 1 кал = 4,1840 дж.

Обсуждение результатов

Погрешности градуировки калориметра при измерениях с окисью свинца не отличаются от погрешностей в ранее проведенных исследованиях [3, 4] и равны $\sim 0,06\%$. Учитывая источники инструментальных ошибок (погрешности градуировки калориметра, погрешности калориметрирования, погрешность учета теплопотерь при сбрасывании пустой ампулы и ошибок температурных измерений), видимо, нет оснований считать погрешности значений, приведенных в табл. 1, большими $0,3\%$ для теплоемкости. Для теплоемкости, вычисленной по уравнению (4), ошибка может быть больше за счет погрешностей сглаживания экспериментальной кривой $H - T$ и дифференцирования этой кривой, но она, вероятно, меньше 1% .

В [1] сведены данные для желтой окиси свинца в интервале температур от -250 до 200° . Они основаны на измерениях [10—12]. Магнус [11] для средней теплоемкости в интервале температур $19-268^\circ$ дает значение $0,0523 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$; наши данные, согласно уравнению (2), соответственно равны $0,0525 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$. Реньо [10] для интервала температур $22-98^\circ$ приводит значение средней теплоемкости $0,05118 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$. Магнус [11] для интервала температур $17-99^\circ$ дает значение средней теплоемкости $0,05078 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$. Вычисленное по уравнению (2) значение отклоняется от этих двух величин не более чем данные [10] отличаются от данных [11], т. е. примерно на 1% . Таким образом, согласие удовлетворительное, особенно, если учесть значительное накопление погрешностей вблизи границ применения уравнения. Измерения при более высоких температурах проводились только в одной работе [2], на которой основывают свои табличные данные Кубашевский и Эванс [13]. Очень низкая воспроизводимость измерений этих авторов (до 2%) и отмеченное ими самими меньшие образцы в ходе измерения снижают ценность полученных ими результатов. В табл. 2 наши данные сопоставлены с данными работы [2]. Расхождение до 3% вполне может быть отнесено за счет низкой точности работы авторов [2]. Полученное в настоящей работе значение теплоты плавления $6,1 \pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ более чем в два раза превышает величину $2,8 \text{ ккал/моль}$, приводимую в [13—15]. Перечисленные справочники указывают величины теплоты плавления, найденные расчетным путем, поскольку опытные данные отсутствовали.

Интересно сравнить найденную в настоящей работе температуру плавления ($897 \pm 4^\circ$) с ранее опубликованными значениями. В справочниках [16, 17] сведены результаты измерений, выполненных в основном до 1921 г. Предложенные значения заключены в пределах от 876 до 906° . Вероятно, во всех работах чрезмерно большую роль играло несовершенство техники измерения температуры. Более достоверно значение, полученное Геллером, Криммером и Бунтингом в работе [18] (886° *). В последних сводках термодинамических величин в [13] приведено значение 885° , а в [19] — 886° . Учитывая различия в чистоте и способах приготовления образцов, а также в методах определения температуры плавления, следует признать степень совпадения результатов [18] и настоящей статьи удовлетворительной.

* В работе [20] получено значение 884° , а в работе [21] — 910° . Авторы этих работ определяли температуру плавления по кривым электропроводности — температура. Поскольку температура плавления в этих работах определялась косвенным методом, данные, вероятно, менее надежны, чем указанные выше.

Выводы

1. Изменения энтальпии и теплоемкости твердой желтой окиси свинца выражаются уравнениями (2) и (4). Для жидкой фазы зависимость ΔH от температуры выражается уравнением (3); теплоемкость в интервале 1165,7—1200° К равна $C_p = 65$ дж/моль·град.

2. Теплота плавления равна 25580 дж/моль, энтропии плавления — 21,92 дж/моль·град; температура плавления найдена равной $1170 \pm 4^\circ \text{К}$.

Свердловский филиал
Всесоюзного н.-и. ин-та метрологии
им. Д. И. Менделеева

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 3, М., ОГИЗ, 1931.
2. H. M. Spenser, W. M. Spicer, J. Am. Chem. Soc., 64, 617, 1942.
3. К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 32, 1859, 1958.
4. Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 29, 1105, 1955.
5. А. В. Памфилов и И. Н. Пономарева, Ж. общ. химии, 16, 964, 1946.
6. F. M. Jaeger u. Germus, Z. anorgan. Chem., 119, 145, 1921.
7. Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский и В. Ф. Лугинина, Тр. ВНИИМ, Исследование в области тепловых измерений и теории теплообмена, вып. 35 (95), 1958.
8. F. M. Jaeger, Koninkl Akad. Wetensch., Amsterdam, 35, 6, 1932.
9. C. H. Shomate, J. Phys. Chem., 58, 368, 1954.
10. H. V. Regnault, Ann. Chem. Phys., 3, 129, 1841.
11. A. Magnus, Phys. Z., 14, 5, 1913.
12. Н. Корр, Liebigs Ann. Suppl., 3, 289, 1865.
13. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд. иностр. лит., 1954.
14. K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Bull. 393, Washington, 1936.
15. Э. В. Бридке, А. Ф. Капустинский и др. Термические константы неорганических веществ, М.—Л., 1949.
16. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, vol. VII, 647, New York, 1927.
17. Landolt-Bornstein, Phys.-Chem. tabellen 1, 337, Berlin, 1923.
18. R. F. Geller, A. S. Creamer, E. V. Bunting, J. Res. Nat. Bur. Standards, 13, 237, 1943.
19. E. D. Rossini, D. D. Wagman and oth., Selected values of chemical thermodynamic properties, Cir. 500, Washington, 1952.
20. А. С. Хейман и Л. И. Рыбаков, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 11, 1685, 1949.
21. В. Л. Зязев и О. А. Есин, Ж. неорган. химии, 9, 1998, 1957.

ENTHALPY AND SPECIFIC HEAT OF YELLOW LEAD MONOXIDE AT HIGH TEMPERATURES

E. N. Rodigina, K. S. Gomelsky and V. F. Luginina (Sverdlovsk)

Summary

The enthalpy of lead monoxide relative to 293.15° K has been determined in the temperature range 376.1° to 1195.1° K. The heat of melting, the entropy of melting and the melting point were determined. Equations for the enthalpy and specific heat have been given both for the solid and the liquid phases.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДИЕНТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

В. С. Гречишкин

Разность энергии между уровнями чисто квадрупольной энергии в твердых телах является функцией квадрупольного момента ядра и асимметрии электронного распределения. Учитывая, что информация об электронном распределении в молекулах не может быть получена прямо каким-либо другим методом, можно утверждать, что методика ядерного квадрупольного резонанса является весьма перспективной. В настоящей работе изучено влияние различных факторов на величину градиента электрического поля в кристаллах.

Экспериментальная часть

Методика. Для наблюдения явления ядерного квадрупольного резонанса мы применяли суперрегенератор с самогашением и частотной или зеемановской модуляцией, узкополосный усилитель низкой частоты, фазовый детектор [1, 2]. Детектирование сигнала производилось в цепи сетки генераторной лампы: применение специального частотного детектора, детектировавшего уход частоты гашения, не дало выигрыша в отношении сигнал/шум. Сигнал квадрупольного резонанса наблюдался непосредственно на экране осциллоскопа или записывался на ленте самописца. При помощи узкополосного усилителя производилось выделение второй или третьей гармоник сигнала. В случае выделения третьей гармоники отпадает необходимость использования удвоителя частоты опорного напряжения фазового детектора, а также улучшается воспроизводимость формы линии (см. Приложение).

Учитывая, что в литературе не описан характер сигналов ядерного квадрупольного резонанса, возникающих при использовании самогасящегося суперрегенератора, приводим на рис. 1 и 2 запись спектра в хлорате калия при двух видах модуляции. Изменение формы боковых компонент связано со спектром фаз суперрегенератора. Произведенный нами расчет дал удовлетворительное объяснение наблюдавшемуся спектру. Из рисунков видно, кроме того, что применение суперрегенератора с самогашением позволило получить высокое отношение сигнал — шум.

Исследование твердых растворов. При помощи специальной установки мы изучали твердые растворы треххлористой сурьмы. Ядерный квадрупольный резонанс в чистой SbCl_3 наблюдали ранее [3]. В [4] было установлено, что интенсивность линий ядерного квадрупольного резонанса при наличии примесей меняется по закону

$$A = A_0 \exp(-Nc), \quad (1)$$

где c — молярная концентрация примеси, N — характеристическое число, определяющее количество резонирующих ядер, на которые действует одна молекула примеси и изменяет их резонансную частоту так, что они уже не вносят вклада в центральную часть линии поглощения.

Мы изучили твердые растворы треххлористой сурьмы в бензоле и хлористом калии. Измерение частоты ядерного квадрупольного резонанса производилось при помощи волномера типа BC-221. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Образцы SbCl_3 запаивали в пробирки с отрезками, содержащими определенное количество примесей, вводившихся затем в образец. Образец с хлористым калием расплавляли при

280° с последующей кристаллизацией при 45°; смесь SbCl_3 и C_6H_6 расплавили феном, чтобы избежать разрыва пробирки в силу большой летучести бензола. Из табл. 1 видно, что при определенных концентрациях можно наблюдать изменение частоты ядерного квадрупольного резонанса, обусловленное, по-видимому, образованием полиморфных модификаций треххлористой сурьмы. В смеси $\text{SbCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ с повышением концентрации примеси интенсивность линии падала быстрее, чем в $\text{SbCl}_3 + \text{KCl}$, что указывает на большое характеристическое число бензола. Таким образом, растворы треххлористой сурьмы в KCl и C_6H_6 можно рассматривать как начальную стадию реакции с последующим образованием ком-

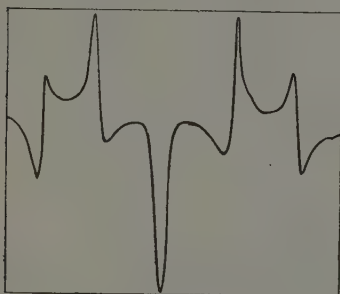


Рис. 1

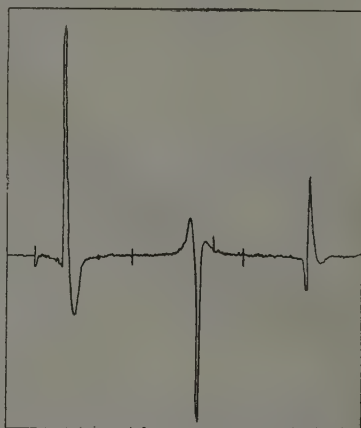


Рис. 2

Рис. 1. Сигнал ядерного квадрупольного резонанса Cl^{35} в KClO_3 при комнатной температуре. Использована зееманова модуляция. Постоянная времени фазового детектора 10 сек.

Рис. 2. Сигнал ядерного квадрупольного резонанса Cl^{35} в KClO_3 при использовании частотной модуляции. Постоянная времени фазового детектора 4 сек.

плекса, так как непосредственно на экране осциллоскопа линию ядерного квадрупольного резонанса удавалось наблюдать даже при 22%-ной концентрации KCl , что указывает на некоторую периодичность структуры. К сожалению, при больших концентрациях примеси линия ядерного квадрупольного резонанса исчезала в шумах усилителя и процесс комплексообразования не удалось проследить до конца.

Таблица 1

Вещество	$\nu(\text{Cl}^{35})$, мг·гц	T, °C	Сигнал/шум	Вещество	$\nu(\text{Cl}^{35})$, мг·гц	T, °C	Сигнал/шум
SbCl_3	19,181	17	7	$\text{SbCl}_3 + 22\% \text{KCl}$	19,291	19	2
$\text{SbCl}_3 + 4\% \text{KCl}$	19,245	15	5	$\text{SbCl}_3 + 4\% \text{C}_6\text{H}_6$	19,245	16	4
$\text{SbCl}_3 + 12\% \text{KCl}$	19,273	16	3	$\text{SbCl}_3 + 5\% \text{C}_6\text{H}_6$	19,245	16	3

Кроме твердых растворов треххлористой сурьмы, изучалось влияние примеси парадибромбензола на температурную зависимость частоты ядерного квадрупольного резонанса в парадихлорбензоле. В литературе подобные смеси подробно изучались при помощи методики спектров комбинационного рассеяния; отмечалось изменение частот решеточных колебаний. Существенного различия между смесью и чистым образцом парадихлорбензола нами не было обнаружено. Этот результат указывает на то, что средняя частота решеточных колебаний, оказывающих влияние

Таблица 2

Вещество	$(\nu_{\text{Cl}^{35}}, \text{мэ.гц})$	$T, ^\circ\text{C}$	Сигнал/шум	$\frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dT}, \text{град}^{-1} \cdot 10^4$	Вещество	$(\nu_{\text{Cl}^{35}}, \text{мэ.гц})$	$T, ^\circ\text{C}$	Сигнал/шум	$\frac{1}{\nu} \frac{d\nu}{dT}, \text{град}^{-1} \cdot 10^4$
$\alpha\text{-CClH}_2\text{COOH}$	ν_1 34,92	293	5	-2,75	CCl_3COOH	ν_1 39,95	90	2	-0,99
	ν_2 35,46		7	-1,82		ν_2 40,13		3	-0,97
	ν_1 35,18	273	5	—		ν_1 39,97	77	2	—
	ν_2 35,62		7	—		ν_2 40,16		3	—
	ν_1 35,60	196	6	—	$\text{CCl}_3\text{CON} \cdot \text{H}_2\text{O}$	ν_1 37,52	292	8	-1,18
	ν_2 35,98		8	—		ν_2 38,70		8	-1,15
	ν_1 36,07	90	10	—		ν_3 38,78		6	-1,14
	ν_2 36,34		12	—		ν_1 37,61	273	8	—
	ν_1 36,13	77	10	—		ν_2 38,80		8	—
	ν_2 36,42		12	—		ν_3 38,88		6	—
$\beta\text{-CClH}_2\text{COOH}$	ν_1 35,51	293	10	-1,83		ν_1 37,87	196	9	—
	36,03	196	10	—		ν_2 39,10		9	—
	36,35	90	17	—		ν_3 39,17		7	—
	36,45	77	17	—		ν_1 38,18	90	12	—
$\gamma\text{-CClH}_2\text{COOH}$	ν_1 35,10	293	10	-2,74		ν_2 39,39		12	—
	35,68	196	10	—		ν_3 39,48		9	—
	36,08	90	17	—		ν_1 38,20	77	12	—
	36,14	77	17	—		ν_2 39,43		12	—
						ν_3 39,52		9	—

на температурный ход частоты ядерного квадрупольного резонанса, меняется незначительно.

Исследование градиента электрического поля в ряде молекулярных кристаллов. Частота ядерного квадрупольного резонанса является функцией термодинамического состояния тела. Если зависимостью от давления практически можно пренебречь, то температурный ход изменения частоты ядерного квадрупольного резонанса достаточно резко выражен, имея один порядок величины с изменениями колебательных частот кристаллической решетки. Уже в ранних экспериментах по наблюдению ядерного квадрупольного резонанса была исследована зависимость частоты от температуры в трансдихлорэтилене [5]. В дальнейшем теория температурной зависимости была разработана Байером [6], который учел вращательные качания ядер, приводящие к усреднению градиента электрического поля. Теория Байдера была обобщена и конкретизирована в работах [7—9], в которых произведен учет и других видов колебаний кристаллической решетки.

Нами было изучено влияние температуры на частоту ядерного квадрупольного резонанса в ряде молекулярных кристаллов. Результаты эксперимента представлены в табл. 2. Ядерный квадрупольный резонанс в различных модификациях монохлоруксусной кислоты изучался при комнатной температуре ранее [10]. Мы изучили температурную зависимость в α -, β -, и γ -модификациях. α -Модификация была приготовлена путем выдерживания расплава стабильной модификации в течение 2 час. при 100° с последующей кристаллизацией при более низкой температуре [11]. Возникновение той или другой модификации определялось по ее температуре плавления. Из табл. 2 видно, что две линии в $\alpha\text{-CClH}_2\text{COOH}$ обладают различными температурными коэффициентами. Используя данные о

частотах вращательных качаний [12], мы определили средние моменты инерции молекул в каждой из модификаций по формуле

$$\frac{1}{\nu_0} \frac{d\nu}{dT} = - \frac{3k}{4\pi^2 I_1 \nu_1^2} \exp\left(\frac{h\nu_1}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\frac{1}{\nu_0} \frac{d\nu}{dT}$ — температурный коэффициент, ν_1 — средняя частота вращательных качаний, I_1 — средний момент инерции молекулы.

$$\begin{aligned} \nu_1(\alpha) &= 76 \text{ см}^{-1}; & I_1(\alpha) &= \begin{cases} 104 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2; \\ 157 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2; \end{cases} \\ \nu_1(\beta) &= 74 \text{ см}^{-1}; & I_1(\beta) &= 158 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2; \\ \nu_1(\gamma) &= 87 \text{ см}^{-1}; & I_1(\gamma) &= 85 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2. \end{aligned}$$

Таким образом, в некоторой степени удалось подтвердить гипотезу о молекулярной полиморфии [11].

Во всех трех модификациях монохлоруксусной кислоты было измерено время ядерной спин-решеточной релаксации при комнатной температуре, оказавшееся равным 0,02 сек.*. По формулам Байера [6] удалось рассчитать величину среднего времени жизни кванта вращательных качаний, а также определить среднюю естественную ширину соответствующих линий комбинационного рассеяния

$$\begin{aligned} \tau_a(\alpha) &= 0,61 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}; & \Delta\nu(\alpha) &= 2,1 \text{ см}^{-1}; \\ \tau_a(\beta) &= 0,86 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}; & \Delta\nu(\beta) &= 1,2 \text{ см}^{-1}; \\ \tau_a(\gamma) &= 0,36 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}; & \Delta\nu(\gamma) &= 3 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Ядерный квадрупольный резонанс в CCl_3COOH был ранее изучен Алленом при температуре жидкого азота [13]. Мы сняли дополнительно точку при температуре жидкого кислорода. В отличие от Аллена, наблюдавшего триплет, мы обнаружили лишь две линии поглощения. Для вычисления среднего момента инерции данные по колебательным частотам были взяты из работы [12]:

$$I_1 = 730 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Интересно отметить, что при комнатной температуре сигнал ядерного квадрупольного резонанса в трихлоруксусной кислоте не был обнаружен в силу проворотов молекулы. Аналогичное явление наблюдается и в гексахлорэтано [9]. Наши результаты по частотам поглощения и ширинам линий в данном соединении не противоречили данным работы [9]; было произведено лишь измерение времени релаксации при подходе к началу вращения, которое начинается при температуре смеси этилового спирта с углекислотой (-77°). Было установлено, что при подходе к началу вращения время релаксации становится меньше 0,01 сек. Этот результат свидетельствует о наличии сильного релаксационного механизма, который не может быть описан в рамках теории Байера [6].

В хлоральгидрате был снят ряд дополнительных точек для определения температурной зависимости частоты [13] и определены температурные коэффициенты. В данном соединении наблюдались три линии поглощения, причем одна удалена на $1,25 \text{ мг} \cdot \text{гц}$ от тесно расположенных двух других, что свидетельствует о неэквивалентности связей C—Cl. К сожалению, средний момент инерции не может быть здесь определен из-за отсутствия изученного спектра комбинационного рассеяния.

* Во всех случаях для измерения времени релаксации применялся метод кривых насыщения и использовался регенеративный детектор.

Таким образом, методика ядерного квадрупольного резонанса позволяет изучить целый ряд закономерностей в кристаллах, не доступных другим методам.

Автор выражает благодарность Ф. И. Скрипову и А. И. Раскину за интерес к работе и обсуждение.

Выводы

1. Показано, что некоторые примеси могут вызывать сдвиг частоты квадрупольного резонанса, что обусловлено, по-видимому, структурными переходами.

2. Изучение температурной зависимости частот ядерного квадрупольного резонанса позволяет определить порядок величины средних частот вращательных качаний, средние моменты инерции молекул в молекулярных кристаллах, средние времена жизни квантов вращательных качаний.

Интегрированием по частям легко получить выражение для второго момента линии поглощения, определяемого через третью производную

$$S_2 = \frac{1}{10} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v^5 q^{(3)}(v) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} v^3 q^{(3)}(v) dv}, \quad (3)$$

где $v = \nu^1 - \nu_0$, $q^3(v)$ — третья производная от линии поглощения. Пусть частота генератора меняется по закону

$$v = v_1 + v_m \sin \omega_m t. \quad (4)$$

Разложим форм-фактор в ряд Тейлора:

$$q(v_1) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{v_m^k \sin^k(\omega_m t)}{k} \left(\frac{d^k q}{dv^k} \right)_{v_1}. \quad (5)$$

Выделяя коэффициент при третьей гармонике и подставляя в [3], получим

$$S_2^* = S_2^0 + \frac{1}{8} v_m^2, \quad (6)$$

где S_2^0 — истинный второй момент, S_2^* — второй момент, наблюдаемый на опыте. Таким образом, при выделении третьей гармоники сигнала искажения линии получают-ся меньшими, чем при выделении второй.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
17. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Гречешкин, Ж. эксперим. и теор. физ., 36, 630, 1959.
2. В. С. Гречешкин, Приборы и техн. эксперим., № 2, 1959.
3. T. Wang, Phys. Rev., 99, 566, 1955.
4. S. Kojima, S. Ogawa, M. Menematsu, M. Tanaka, J. Phys. Soc. Japan, 13, 466, 1958.
5. H. G. Dehmelt, H. Krüger, Naturwissenschaften, 37, 111, 1950.
6. H. Brayer, Z. Phys., 130, 227, 1951.
7. T. Kuschida, G. Benedek, N. Bloembergen, Phys. Rev., 104, 1364, 1956.
8. Ф. И. Скрипов, Матер. X Совец. по спектр., Львов, 1956.
9. I. Tatsuzaki, Y. Yokozawa, J. Phys. Soc. Japan, 12, 802, 1957.
10. H. Negita, J. Chem. Phys., 23, 214, 1955.
11. С. С. Уразовский, И. А. Щербаков, Ж. физ. химии, 22, 417, 1948.
12. И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин, Опт. и спектр., 6, 343, 1959.
13. H. C. Allen, J. Phys. Chem., 57, 507, 1953.

NUCLEAR QUADRUPOLE RESONANCE STUDY OF THE ELECTRICAL FIELD GRADIENT IN CRYSTALS

V. S. Grechishkin (Leningrad)

Summary

It has been shown that some impurities may cause a shift in the frequency of the quadrupole resonance, probably due to structural transitions. A study of the temperature dependence of NQR allows one to determine the order of magnitude of the mean frequencies of rotation: oscillations, the mean moments of inertia of the molecules in molecular crystals and the mean lifetimes of rotational oscillation quanta.

О ПУЛЬСИРУЮЩЕМ ГОРЕНИИ ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ЗАГУЩЕННЫХ РАСТВОРЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

А. И. Гольбиндер и В. В. Горячев

В статье рассматриваются изменения характера горения жидких взрывчатых веществ (ВВ) при загущении, которое осуществляли растворением высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Метилнитрат. Жидкий метилнитрат при комнатной температуре и атмосферном давлении в стеклянных трубках (диаметром 3,8—5,3 мм) горит равномерно со скоростью ~0,12 см/сек [1].

Если слегка повысить вязкость метилнитрата растворением в нем больших количеств полиметилметакрилата, то характер горения резко изменяется — оно становится пульсирующим; короткие периоды равномерного распространения чередуются с более или менее интенсивными всплесками пламени, сопровождаемыми свистящим звуком. Частота и интенсивность пульсаций возрастают по мере увеличения содержания полимера, что приводит к сокращению среднего времени выгорания столбика постоянной длины, т. е. к увеличению средней скорости горения. Результаты опытов с несколькими растворами, полученные при визуальном наблюдении горения с отсчетом времени по секундомеру, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Горение растворов полиметилметакрилата в метилнитрате при атмосферном давлении и 16°

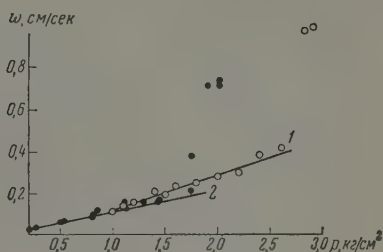
(стеклянные трубки диаметром 4,5 мм)

Содержание полимера, %	Вязкость раствора при 16°, спз	Время сгорания слоя высотой 15 мм, сек.	Число пульсаций при сгорании слоя высотой 15 мм
0,00	0,56	13,4; 13,6; 11,6; 13,7; 13,5	—
0,05	0,70	12,4; 10,4; 11,2	4—5
0,10	0,85	9,3; 9,0; 10,1; 10,8	6—7
0,25	1,15	Не измерено	12—15
3,0	Не определена	1,8; 1,7; 2,7	Число пульсаций слишком велико для визуального отсчета

Более детально удалось изучить явление пульсации при киносъемке горения загущенного метилнитрата с частотой 32—100 кадров в секунду. Весь период горения состоит из ряда одинаковых циклов. В начале каждого цикла поверхность горящей жидкости медленно опускается, оставаясь все время ровной; скорость горения на этом участке оказывается меньшей, чем для незагущенного метилнитрата (около 0,08 см/сек при содержании 0,1% полимера и около 0,05 см/сек при добавке 0,25%, в то время как средняя скорость горения составляла соответственно 0,13 и 0,18 см/сек)

На следующих кадрах можно заметить появление пузырьков пара под поверхностью жидкости, образование как бы слоя пены и рост его толщены и, наконец, резкий выброс поверхностного слоя в зону пламени, где происходит быстрое его сгорание в виде взвеси отдельных капель. После сгорания взвеси, которое при значительном содержании полимера в исходном растворе имеет характер интенсивной вспышки, цикл повторяется.

Изменение средней скорости горения метилнитрата в зависимости от давления: 1 — раствор 0,25% полимера в метилнитрате, пульсирующее горение (первый режим пульсации); 2 — чистый метилнитрат, равномерное горение



Пульсации, наблюдаемые при горении слегка загущенного метилнитрата, отличаются относительным постоянством частоты и амплитуды. В частности, это подтверждается сравнительно небольшим разбросом времени сгорания слоя постоянной длины при параллельных опытах.

Было изучено также влияние начального давления на скорость и характер горения загущенного метилнитрата. Результаты опытов для раствора, содержащего 0,25% полимера, представлены на рисунке (светлые точки и прямая 1). В интервале давлений от 1 до 2,5 кг/см^2 идет равномерно пульсирующее горение (называемое в дальнейшем первым режимом пульсации), средняя скорость которого (см/сек) линейно растет с давлением (кг/см^2): $w = -0,049 + 0,168 p$. При давлении более 2,6 кг/см^2 ход зависимости $w = f(p)$ сильно изменяется, на описанный выше режим налагается интенсивная пульсация другого рода (в дальнейшем — второй режим пульсации), что приводит к резкому возрастанию средней скорости горения. Второй режим пульсации не специфичен для горения загущенного метилнитрата. Он был установлен в свое время для чистого метилнитрата [1], так же как и для других жидких ВВ [2]. Результаты определения скорости горения метилнитрата при разных давлениях, по данным [1], представлены на рисунке (темные точки и прямая 2). Из рисунка видно, что второй режим пульсации для чистого метилнитрата возникает при давлении $\sim 1,7 \text{ кг/см}^2$.

Мы установили далее, что первый режим пульсации подавляется с ростом начального давления. В то же время рост вязкости увеличивает минимальное давление, при котором начинается второй режим пульсации. В связи с этим более вязкий раствор метилнитрата (3% полимера) в интервале давлений от 1 до 3 кг/см^2 горит неравномерно (первый режим пульсации), от 3 до 9–10 кг/см^2 — равномерно, без пульсаций, а выше 10 кг/см^2 — вновь с пульсациями (второй режим).

Э т и л н и т р а т. Следующая серия опытов была выполнена с ближайшим гомологом метилнитрата, обладающим меньшей скоростью горения и несколько меньшей летучестью.

При комнатной температуре этилнитрат устойчиво горит в стеклянных трубках диаметром более 10 мм с очень малой и постоянной скоростью ($\sim 0,007 \text{ см/сек}$ в трубке диаметром 15 мм, т. е. в 16 раз медленнее, чем метилнитрат). Поверхность горящей жидкости остается спокойной, ровной и лишь изредка нарушается выходом небольшого пузырька пара. Загущенный растворением в нем 0,5% полиметилметакрилата, этилнитрат, как и метилнитрат, горит с пульсациями, но амплитуда их менее заметна.

Поверхность горячей жидкости не остается ровной и все время искажается прорывающимися пузырьками.

Для загущенного этилнитрата характерно уменьшение скорости горения по мере выгорания жидкости.

При увеличении содержания полимера более 0,5% горение становится все более равномерным, средняя его скорость заметно снижается, а раствор, содержащий 2% добавки или более, не сгорает до конца в данных условиях. Некоторые результаты опытов с этилнитратом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Горение этилнитрата с добавками полиметилметакрилата
(диаметр трубок 15 мм, высота около 40 мм, температура 16—18°)

Содержание полимера, %	Время сгорания слоя толщиной 10 мм на участке трубки, сек.		
	верхний	средний	нижний
0,0	159, 135, 141	156, 141, 145	156, 134, 149
0,5	122, 115	132, 129	152, 141
1,0	172, 169, 159	196, 232, 216	Горение затухает
2,0	278, 256	Горение затухает	

Раствор дигликольдинитрата в тетранитрометане. Близкую к этилнитрату картину мы наблюдали также при горении бинарного ВВ — раствора дигликольдинитрата (60 вес.%) в тетранитрометане, скорость горения которого (0,09 см/сек) примерно в 10—11 раз больше скорости горения этилнитрата и на 25—30% меньше скорости горения метилнитрата. При небольшом (0,25—0,5%) содержании полиметилметакрилата возникает пульсирующее горение, но, в отличие от метилнитрата, средняя его скорость ниже, чем скорость горения того же ВВ без загущающей добавки. По мере увеличения количества полимера пульсации становятся слабее: начиная с содержания его ~1,5%, они прекращаются полностью и горение идет равномерно с постепенно уменьшающейся в ходе опыта скоростью.

Специальными опытами было установлено для трех изученных ВВ, что добавка мономера метилметакрилата вызывает только снижение скорости горения без появления пульсаций.

Обсуждение результатов

Возникновение пульсаций при увеличении вязкости жидкого ВВ в свете предшествующих работ в этой области представлялось неожиданным. Работами К. К. Андреева с сотрудниками [2] было показано, что загущение жидких нитроэфиров, например нитроклечаткой, стабилизирует горение и желатинированные ВВ горят равномерно в условиях (давление, температура), в которых те же вещества без загущающих добавок горят в пульсирующем режиме, либо вообще не способны к устойчивому горению (нитроглицерин). Аналогичные результаты были получены [3] и при опытах с бинарными смесями азотной кислоты и жидких горючих, желатинированными полиметилметакрилатом. Стабилизирующее влияние вязкости на горение жидкостей было обосновано и теоретически [4].

Обнаруженное нами нарушение равномерности горения при загущении имеет своеобразный механизм и может быть объяснено следующим образом: в случае летучего ВВ основным процессом, идущим в прогретом слое

конденсированной фазы, является испарение. Если загущающая добавка, как это имеет место в случае полиметилметакрилата, обладает существенно меньшей летучестью, чем ВВ, и не способна в условиях горения к экзотермической реакции газификации, то происходит дробное испарение прогретого слоя и содержание летучего компонента в нем уменьшается по мере выгорания. Соответственно возрастает вязкость этого слоя, поверхность которого становится сравнительно прочной пленкой, препятствующей дальнейшему удалению пузырьков пара. Повышение вязкости прогретого слоя затрудняет одновременно выравнивание его состава со всей остальной жидкостью за счет диффузии. В результате скорость горения снижается, а толщина прогретого слоя увеличивается и он превращается в пену из пузырьков пара, замкнутых вязкой пленкой. Когда давление пара в пузырьках становится достаточно велико, пленка прорывается, и в зону горения выбрасывается значительное количество пара и увлеченных им капель жидкости, которые быстро сгорают в форме выпышки, после чего цикл явлений повторяется. Средняя скорость распространения такого процесса может быть больше, чем для равномерного горения незагущенного вещества. При повышении давления, под которым идет горение, первый режим пульсации, обусловленный испарением летучего компонента, подавляется, что может быть связано с уменьшением вязкости, вызванным ростом температуры прогретого слоя. Возможно также, что пульсации перестают быть заметными из-за уменьшения их амплитуды и увеличения частоты вследствие роста скорости горения и сокращения толщины прогретого слоя при повышении давления.

При повышении давления и вызванном им росте скорости горения может, независимо от описанного здесь первого режима пульсаций, возникнуть возмущение поверхности жидкости по механизму Ландау [5], что также приводит к пульсациям горения. Нижняя граница давлений, начиная с которых возникает второй режим пульсации, растет с вязкостью. Именно поэтому вязкие жидкости (например, раствор 3% полимера в метилнитрате), горящие с пульсациями по первому режиму в области низких давлений, при некоторых промежуточных давлениях сгорают с видимой равномерностью.

Рассмотренная картина первого режима пульсации имеет место при сравнительно большой скорости горения, характерной для метилнитрата. В случае несколько менее летучего и медленно горящего ВВ — этилнитрата — то же явление выражено не так отчетливо. Как было показано одним из нас в другой работе, результаты которой будут опубликованы отдельно, при весьма медленном горении многокомпонентного ВВ испарение более летучего компонента может привести за счет перемешивания, обусловленного конвекцией, диффузией и гравитационными токами, не к локальному изменению состава тонкого прогретого слоя, а к постепенному изменению состава в слое значительной толщины.

Амплитуда пульсаций при этом уменьшается. В случае этилнитрата, скорость горения которого значительно меньше, чем метилнитрата, это явление приводит к постепенному обогащению полимером слоя возрастающей толщины и падению скорости горения, вплоть до затухания его при малом диаметре трубки из-за тепловых потерь. Можно ожидать ослабления пульсаций по первому режиму и при значительном увеличении скорости горения, поскольку соответствующее повышение температуры, сокращение толщины прогретого слоя и времени его выгорания должно уменьшить амплитуду пульсаций.

Описанное нарушение равномерности горения вязких жидкостей в некоторых условиях предположительно может иметь место при горении нитрозфиров, загущенных другими полимерами, в частности и для составов, применяемых в практике.

Выводы

Загущение летучих ВВ некоторыми полимерами может приводить к возникновению пульсирующего режима горения в тех условиях (давление, температура), в которых жидкое вещество горит равномерно. Предложен механизм такого режима, основанный на учете дробного испарения более летучего компонента.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
29. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Андреев и М. М. Пуркалн, Докл. АН СССР, 50, 281, 1945.
2. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Госэнергоиздат, М.—Л., 1957, стр. 130; Ж. физ. химии, 20, 467, 1946; Сб. статей по теории взрывчатых веществ под ред. Андреева и Харитона, М., Оборонгиз, 1940, стр. 53.
3. A. J. Whittaker, T. M. Donovan, H. Williams, J. Phys. Chem., 62, 908, 1958.
4. В. Г. Левич, Докл. АН СССР, 109, 975, 1956.
5. Л. Д. Ландау, Ж. эксперим. и теор. физ., 14, 240, 1944.

THE PULSATORY BURNING OF EXPLOSIVES THICKENED WITH POLYMERS

A. I. Gol'binder and V. V. Goryachev (Moscow)

Summary

It has been found that thickening of volatile explosives by dissolution of certain polymers may lead to pulsated burning of the mixture under the same conditions (pressure, temperature) under which the liquid substance burns uniformly. The mechanism of this process has been proposed, in terms of the fractional vaporization of the more volatile component.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХXII. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА МЕЖДУ 1,4 И 65°K.
ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ Bi_2Te_3 ПРИ 298,15°K

Е. С. Ицкевич

В связи с большим интересом к теплоемкости анизотропных кристаллов нами была измерена температурная зависимость теплоемкости интерметаллического соединения Bi_2Te_3 , кристаллическая решетка которого имеет слоистый характер.

Методика эксперимента, использованный препарат, результаты измерений и их обсуждение подробно изложены в нашей статье [1]. Однако в работе [1] не представлялось возможным привести численные значения полученных данных по теплоемкости теллурида висмута.

Кроме того, представляет несомненный интерес вычисление энтропии и энтальпии Bi_2Te_3 , численных значений которых в литературе не имеется.

Как показывают результаты измерений, ход теплоемкости Bi_2Te_3 при температурах ниже 10° K отличается от данных для других слоистых структур. Ниже области кубического закона, достигнутой при 8–11° K, теплоемкость пропорциональна $T^{3,6}$ и только при $T < 2,5^\circ \text{K}$ опять становится пропорциональной T^3 . Такую температурную зависимость трудно было предположить, исходя из существующих теорий теплоемкости слоистых кристаллов.

Если бы измерения были закончены при достижении псевдокубической области (8° K) и для расчета термодинамических величин производилась экстраполяция к абсолютному нулю по кубическому закону с дебаевской температурой, соответствующей этой области, $\Theta_d = 117^\circ \text{K}$ (в то время как $\Theta_0 = \Theta_d(0) = 155,5^\circ \text{K}$), мы получили бы значение молярной энтропии $S_{298}^0 = 1,04 \text{ дж/град}$. Соответствующее значение S_{298}^0 , полученное по экспериментальным данным, — 0,90 дж/град. Ошибка в этом случае меньше погрешности определения энтропии при верхнем пределе измерений, но она свидетельствует о необходимости подходить с осторожностью к такой экстраполяции, тем более, что измерения теплоемкости для вычисления энтальпии и энтропии при стандартной температуре (298,15° K) начинаются в лучшем случае с 11° K, а от 11° K к абсолютному нулю численное значение теплоемкости обычно экстраполируют, основываясь на простейших представлениях.

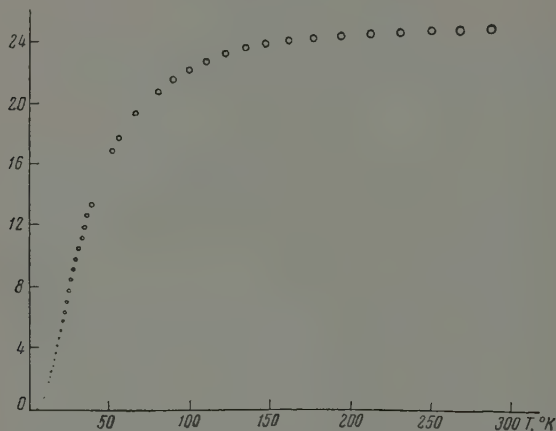
Экстраполяция кривой теплоемкости теллурида висмута от 11° K с учетом слоистости его решетки привела бы к большой ошибке*. Такой расчет был проведен для слоистых решеток CdJ_2 и CdBr_2 [2]: различие в значениях энтропии при 11° K, полученных из экспериментальных данных и по экстраполяционным формулам, составляет 25% и при современной точности измерений не является пренебрежимо малым.

* Вклад носителей заряда в значение энтропии Bi_2Te_3 экстраполированное от 11° K, пренебрежимо мал [1].

На рисунке показаны результаты наших измерений теплоемкости Bi_2Te_3 от 1,37 до $64,8^\circ\text{K}$ и данные П. В. Гульяева и А. В. Петрова [3], полученные ими в интервале $80\text{--}300^\circ\text{K}$.

В таблице приведены лишь выравненные значения молярной теплоемкости Bi_2Te_3 между 1,5 и 65°K , так как нами получено 135 экспериментальных точек и распределение их по температурному интервалу неравномерно. Эти значения получены путем графического сглаживания температурной зависимости C_p .

C_p , дж/град·г·атом



Теплоемкость теллурида висмута. Ниже 65°K наши экспериментальные данные; между 80 и 300°K выравненные данные [3].

Численным интегрированием мы получили искомые величины энтропии и энтальпии теллурида висмута. При температуре 65°K , ограничивающей сверху наши измерения:

$$S_{65}^0 = 84,76 \pm 0,32 \text{ дж / град} \cdot \text{моль},$$

$$H_{65}^0 - H_0 = 3263 \pm 12 \text{ дж / моль},$$

Для вычисления энтропии и энтальпии при $298,15^\circ\text{K}$ мы воспользовались данными [3], которые были проинтегрированы таким же спосо-

Молярная теплоемкость теллурида висмута
(выравненные данные)

$T, ^\circ\text{K}$	C_p , дж/град·моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , дж/град·моль	$T, ^\circ\text{K}$	C_p , дж/град·моль
1,5	0,011	14	13,70	34	57,6
2	0,022	15	15,8	36	61,3
3	0,094	16	18,0	38	64,8
4	0,264	17	20,2	40	68,0
5	0,622	18	22,5	42	71,4
6	1,18	19	24,7	44	74,5
7	2,00	20	26,9	46	77,4
8	3,09	22	31,4	48	80,3
9	4,47	24	36,0	50	82,8
10	6,03	26	40,5	55	88,3
11	7,73	28	44,9	60	93,0
12	9,62	30	49,3	65	96,5
13	11,62	32	53,6		

бом, как и наши данные. Из рисунка видно, что наши точки и точки [3] укладываются на одну кривую. Однако полученные таким образом величины энтропии и энтальпии при стандартной температуре.

$$S_{298,15}^0 = 260,9 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}$$

и

$$H_{298,15}^0 - H_0 = 30908 \text{ дж/моль}$$

являются, конечно, приближением, погрешность которого очень трудно оценить, так как в [3] не приведены экспериментальные данные.

Выводы

1. Измерена теплоемкость теллурида висмута между 1,4 и 65° К. Приводится таблица выравненных значений теплоемкости.

2. Значения энтальпии и энтропии Bi_2Te_3 при температурах 65 и 298,15° К равны: $S_{65}^0 = 84,76 \pm 0,32 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}$, $S_{298,15}^0 = 260,9 \text{ дж/град} \cdot \text{моль}$;

$$H_{65}^0 - H_0 = 3263 \pm 12 \text{ дж/моль} \text{ и } H_{298,15}^0 - H_0 = 30908 \text{ дж/моль}.$$

Академия наук СССР
Институт физики высоких давлений

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Ицкевич, Ж. эксперим. и теор. физ., 38, 351, 1960.
2. Е. С. Ицкевич, Дис., Ин-т физич. проблем, М., 1957.
3. П. В. Гультияев, А. В. Петров, ЖФТТ, 1, 368, 1959.

THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMPERATURES.

XII. HEAT CAPACITIES OF BISMUTH TELLURIDE BETWEEN 1.4 AND 65°K AND THE
[ENTHALPY AND ENTROPY OF Bi_2Te_3 AT 298. 15°K

*E. S. Itskevich (Moscow)**

S u m m a r y

The results are presented of measurements of the heat capacity of Bi_2Te_3 between 1.4 and 65° K. With the aid of the data of Gul'tyaev and Petrov, who measured the heat capacity of this substance between 80 and 300° K the entropy and enthalpy were calculated for 65 and 298.15° K, values of 84.76 J/deg.mole and 3263 J/mole, and 260.9 J/deg.mole and 30908 J/mole being obtained respectively for these temperatures.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОТОКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА КАТИОНООБМЕННУЮ СМОЛУ КУ-2. I

Е. Д. Киселева, К. В. Чматов и В. Н. Крупнова

Исследование радиационной устойчивости ионообменных смол в настоящее время представляет большой практический и научный интерес.

В работе [1] было показано, что при действии излучения Co^{60} смола Дауэкс-50 (сополимер стирола с дивинилбензолом) при поглощении энергии 1 *вт·час* снижала свою емкость на 15—30%, Дауэкс-30 (сульфофенольный катионит) терял в этих условиях 1% емкости, а Дауэкс-1 — 40%. В работах других авторов указывается на большую устойчивость к облучению сульфополистирольных смол [2—5].

Некоторые данные о радиационной устойчивости катионообменной смолы СДВ-3 приведены в работе [6]. Наиболее интересной является работа [7], в которой изучалось действие рентгеновского излучения на смолы с различными функциональными группами и различными способностями к набуханию. Однако цитированные исследования носят разобщенный характер. В связи с этим нам кажется целесообразным систематическое изучение изменения химических и структурных свойств ионообменных смол при облучении их в различных средах.

В настоящей статье излагаются результаты исследования действия потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2 при облучении на воздухе.

Экспериментальная часть

В данной работе исследовалось изменение обменной емкости, набухания и изменение веса при облучении смолы в зависимости от общей дозы облучения и мощности дозы; была также сделана попытка определения продуктов деструкции, получающихся в результате облучения.

Исследовался обычный продажный препарат КУ-2 (сополимер стирола с дивинилбензолом) в H^+ -форме, предварительно отмытый от следов железа 4*М* соляной кислотой. Влажность изучаемого образца 15—20%, емкость — 4,9 *мг-экв/г*.

Облучение образцов на воздухе производилось в алюминиевой ячейке с водяным охлаждением, закрытой изолированной от основного корпуса алюминиевой фольгой толщиной 15 μ (рис. 1). Для отвода избыточного заряда ячейка заземлялась. С целью обеспечения одинаковой плотности потока электронов по всему объему облучаемого образца последний при облучении встряхивался на вибраторе.

Температура образца при облучении контролировалась медно-константановой термопарой и лежала в пределах 20—30°. Источником быстрых электронов служила ускорительная установка Института физической химии АН СССР [8]. Облучение производилось при напряжении 800 *кв* и силе тока от 5 до 20 *ма*. Мощность дозы E' , отвечающая величине энергии излучения, поглощаемой 1 *г* смолы в секунду, вычислялась по формуле

$$E' = I(V_0 - V_d),$$

где I — сила тока, V_0 и V_d — напряжение в вольтах, отвечающее скорости электронов на входе и выходе из образца. Величина I определялась непосредственным измерением

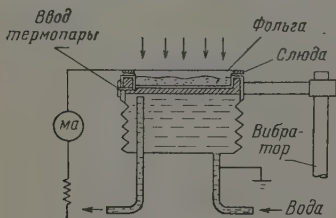


Рис. 1. Схема ячейки

тока, падающего на изолированную фольгу. Во время опыта электронный ток контролировался позиционной камерой.

В некоторых опытах мощность дозы определялась методом ферросульфатной дозиметрии по выходу Fe^{3+} . Содержание Fe^{2+} определялось потенциометрическим титрованием 0,01 N раствором марганцовокислого калия. Содержание Fe^{3+} определялось спектрофотометрическим методом. Облучение велось при трех мощностях доз; $1,1 \times 10^{19}$; $2,2 \cdot 10^{19}$ и $4,4 \cdot 10^{19}$ эв/сек · г.

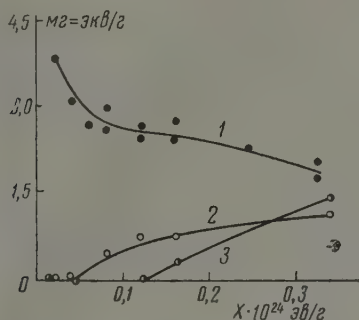


Рис. 2. Изменение обменной емкости в зависимости от дозы; мощность дозы $1,1 \cdot 10^{19}$ эв/г · сек: 1 — изменение емкости по SO_3H -группе; 2 — появление карбоксильных групп; 3 — появление фенольных групп

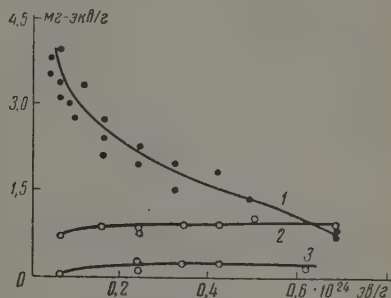


Рис. 3. Изменение обменной емкости в зависимости от дозы; мощность дозы $2,2 \cdot 10^{19}$ эв/г · сек: 1 — изменение емкости по SO_3H -группе; 2 — появление карбоксильных групп; 3 — появление фенольных групп

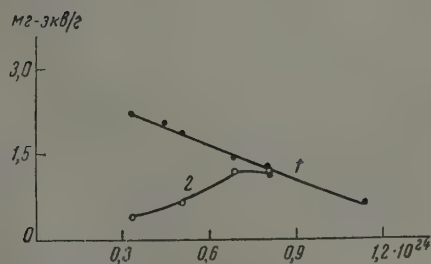


Рис. 4

Рис. 4. Изменение обменной емкости в зависимости от дозы; мощность дозы $4,4 \cdot 10^{19}$ эв/г · сек: 1 — изменение емкости по SO_3H -группе; 2 — появление карбоксильных групп

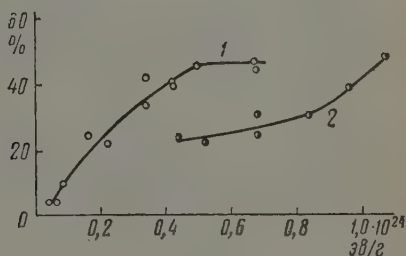


Рис. 5

Рис. 5. Потеря веса в зависимости от дозы облучения: 1 — мощность дозы $2,2 \cdot 10^{19}$ эв/г · сек, 2 — мощность дозы $4,4 \cdot 10^{19}$ эв/г · сек

При облучении наблюдалось потемнение образца; при дальнейшем увеличении дозы смола становилась черной и на поверхности зерен появлялись хлопья серы и свободная серная кислота.

Облученные образцы, отмытые от иона SO_4^{2-} и высушенные при 50° , взвешивались; исследовались изменения емкости и набухания.

Определение емкости производилось по трем обменным группам: SO_3H , COOH и OH .

Емкость по SO_3H -группе определялась прямым титрованием навесок облученного КУ-2 в присутствии избытка хлористого натрия 0,1 N раствором едкого натра по метилоранжу. После декантации раствора хлористого натрия навески заливались 1 M раствором уксуснокислого натрия и после 4—5-дневного встряхивания COOH -группа титровалась 0,1 N раствором едкого натра по фенолфталеину. Для определения емко-

сти по ОН-группе дважды оттитрованные навески промывались водой и встряхивались в течение 5—7 дней с титрованным раствором 0,1 *N* щелочи, взятым в избытке. После установления равновесия избыток отфильтрованной щелочи оттитровывался 0,1 *N* раствором кислоты. Данные определений изменения емкости по группам представлены на рис. 2, 3 и 4. Потери в весе после облучения представлены на рис. 5, а изменение на-

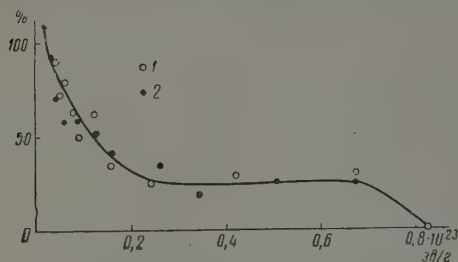
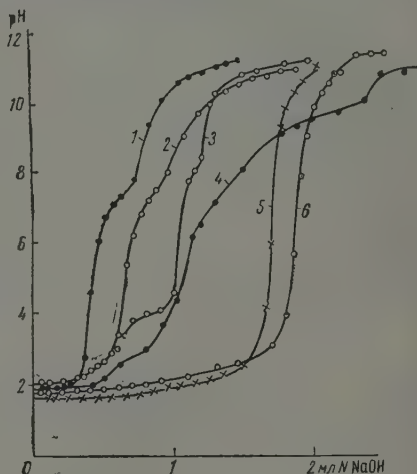


Рис. 6. Изменение набухания в зависимости от дозы облучения. 1 — мощность дозы $4,4 \cdot 10^{19}$ эв/г \times сек; 2 — мощность дозы $2,2 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек

бухания — на рис. 6. Для выявления получающихся новых обменных групп некоторые образцы титровались потенциометрическим методом (рис. 7).

Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования: 1 — доза $2,5 \cdot 10^{23}$ эв/г, мощность дозы $2,2 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек; 2 — доза $1,7 \cdot 10^{23}$ эв/г, мощность дозы $1,1 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек; 3 — доза $5 \cdot 10^{23}$ эв/г, мощность дозы $4,4 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек; 4 — доза $5 \cdot 10^{23}$ эв/г, мощность дозы $2,2 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек; 5 — доза $0,21 \cdot 10^{23}$ эв/г, мощность дозы $1,1 \cdot 10^{19}$ эв/г \cdot сек; 6 — исходная кривая



По кривым потенциометрического титрования были рассчитаны кажущиеся константы диссоциации pK_a по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [9]:

$$pH = pK_a - [n \lg \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)],$$

где n — константа, зависящая от природы и концентрации сшивающего агента, α — доля нейтрализованного полимера в предположении, что вся добавленная щелочь взаимодействует с обменными кислотными группами.

Для определения pK_a по оси ординат откладывается pH , а по оси абсцисс $\lg (1 - \alpha)/\alpha$; в точке, где $\lg (1 - \alpha)/\alpha = 0$, $pK = pH$; n определяется как tg угла наклона. Данные определения представлены на рис. 8. В промывных водах было обнаружено наличие сульфат-иона, восстановителей и оксикислот. При хранении из промывных вод выпадало белое гелеобразное вещество, растворимое в эфире и нерастворимое в спирте. Снятый спектр поглощения гексанового раствора этого вещества в ультрафиолетовой области показал наличие характерного спектра для бензольного

кольца (5 максимумов), но несколько смещенного в область малых длин волн (рис. 9), что, очевидно, указывает на наличие в бензольном ядре полярных заместителей. Потенциометрическим титрованием было также по-

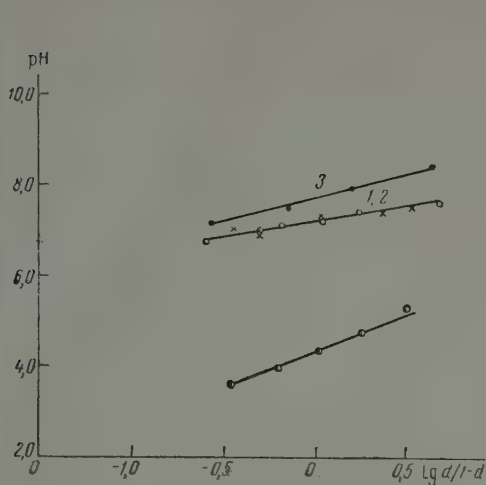


Рис. 8

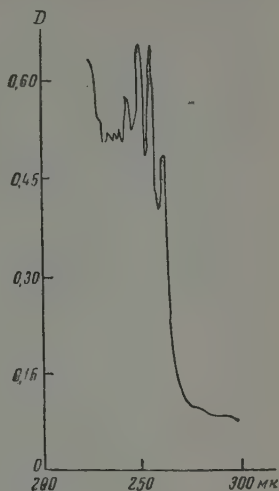


Рис. 9

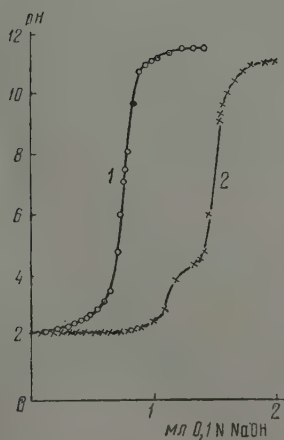


Рис. 10

Рис. 8. Значения pK : 1, 2 — $pK = 7,3$, $n = 1,2$; 3 — $pK = 7,8$; нижняя кривая — $pK = 4,4$, $n = 1,25$

Рис. 9. Спектры поглощения продуктов деструкции смолы

Рис. 10. Кривые потенциометрического титрования промывных вод: 1 — доза $2,5 \cdot 10^{23}$ эв/г; 2 — доза $6,7 \cdot 10^{23}$ эв/г

казано наличие в некоторых пробах промывных вод, кроме серной кислоты, слабо диссоциирующей кислотной группы с $pK = 4,4$ (рис. 10).

Обсуждение результатов

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что катионообменная смола КУ-2 при облучении дозами $0,2 \cdot 10^{23}$ — $11 \cdot 10^{23}$ эв/г на воздухе изменяет свои обменные и структурные свойства. В облученных образцах наблюдается снижение обменной емкости по SO_3H -группе, набухания и веса; при этом часть обменника переходит в растворимое со-

стояние. Вместе с тем на облученных образцах появляются новые обменные группы с различными кажущимися константами диссоциации. При облучении КУ-2 дозой $1,2-5 \cdot 10^{23}$ эв/г образуются обменные группы с $pK = 7,3$; при увеличении дозы до $5 \cdot 10^{23}$ эв/г на КУ-2 появляются дополнительно малодиссоциированные обменные группы с $pK = 4,1$. Одновременно в промывных водах, кроме серной кислоты, появляются новые малодиссоциированные кислотные группы с $pK = 4,4$. Подобные изменения в свойствах КУ-2 при облучении становятся более глубокими при снижении мощности дозы. Эти факты могут быть объяснены в первую очередь тем, что при облучении КУ-2 происходит разрыв связи $C-S$, $C-S$ и $C-H$. Образовавшиеся сложные полимерные радикалы при этом могут или стабилизироваться за счет перегруппировки атомов в радикале, или рекомбинироваться с образованием новых поперечных связей. В первом случае произойдет деструкция КУ-2, во втором — сшивание.

При облучении КУ-2 дозой $0,2 \cdot 10^{23}$ эв/г набухание образца возрастает; при увеличении дозы набухание падает. Этот факт согласуется с высказанными предположениями о деструкции или сшивании полимеров при изменении дозы облучения. Одновременно образующиеся свободные радикалы S_3OH и сложные ароматические радикалы со свободными электронами у атома углерода бензольного ядра могут рекомбинироваться с радикалами OH или окисляться кислородом воздуха, образуя серную кислоту и новую обменную группу в бензольном ядре типа фенола с $pK = 7,3$. Ароматические ядра имеют очень большое сродство к OH -радикалу; при облучении образцов, содержащих 15—20% влаги, образование OH - и H -радикалов является вполне вероятным. Возможно, при этом H -радикал частично восстанавливает SO_3H до элементарной серы (наличие хлопьев серы на поверхности облученного КУ-2). При увеличении дозы до $5 \cdot 10^{23}$ эв/г происходит более глубокое окисление КУ-2 до оксикислот; часть обменника переходит в раствор. Большую роль в разрушении КУ-2 играет кислород воздуха, легко вступающий в реакции со свободными радикалами. При малых мощностях доз обменник большее время соприкасается с кислородом; отсюда и более глубокие изменения свойств КУ-2.

Одновременно происходит сильное уменьшение набухания у облученных образцов, т. е. в данном случае происходит сшивание КУ-2.

Увеличение сшивки у образцов, облученных на воздухе, было показано исследованием спектров в инфракрасной области.

О том, что в полимерах при облучении могут происходить одновременно два процесса — сшивание и деструкция, в литературе имеются неоднократные указания.

Более полный механизм действия ионизирующего излучения на твердом КУ-2 можно представить при исследовании газовыделения и спектров в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, что и проводится нами в настоящее время.

Выводы

1. При исследовании действия ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2 на воздухе показано уменьшение набухания и обменной емкости по SO_3H -группе.

2. В смоле КУ-2 появляются новые обменные группы с кажущимися константами диссоциации $pK = 4,4$ и $7,3$.

3. Ионный обменник частично разрушается и переходит в растворимое состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. К а з е р с, Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Металлургия ядерной энергии и действие облучения на металлы, стр. 79.
2. Ионообменная технология. Редакторы Ф. Наход, Дж. Шуберт, М., Metallurgizdat, 1959, стр. 453.
3. В. А. Н и к а ш и н а и др., Internat. J. Applied Radiation and Isotopes, 4, 201.
4. Н а т е р, Избр. доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, М., Атомиздат, 1959, стр. 646.
5. А. М. С е м у ш и н, И. А. К у з и н, Ж. прикл. химии, 32, 2193, 1959.
6. Ч ж а н М а н ь-в е й, Е. П. Ч е р н е в а, А. И. П р о с к у р н и н, Атомная энергия, 5, 573, 1958.
7. О. К о с т е к е л, Г. Ф у р н и к е и др., Studii si cercetari de chimie, № 1, 67, 1958; № 2, 321, 1958.
8. П. Я. Г л а з у н о в и Г. Б. Р а д з н е в с к и й, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 395.
9. Ф и ш е р, К у н и н, J. Phys. Chem., 8, 1030, 1956.

EFFECT OF THE IONIZING RADIATION OF A FLOW OF ACCELERATED ELECTRONS ON THE CATION EXCHANGER KU-2. I.

E. D. Kiseleva, K. V. Chmutov and V. N. Krupnova (Moscow)

S u m m a r y

A study of the effect of the ionizing radiation of a flow of accelerated electrons on the cation exchanger KU-2 in air has shown that this leads to a fall in swelling and in the exchange capacity with respect to the SO_3H group. New exchange groups appear in the resin, with apparent dissociation constants of $\text{pK} = 4.4$ and $\text{pK} = 7.3$. The exchanger partially breaks down, passing over to the soluble state.

ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПОТОКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА КАТИОНООБМЕННУЮ СМОЛУ КУ-2

II. ОБЛУЧЕНИЕ КУ-2 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И БИДИСТИЛЛЯТЕ

Е. Д. Киселева, К. В. Чжutow и В. Н. Крупнова

В предыдущей статье [1] излагались результаты исследования действия излучения на катионообменную смолу КУ-2 в воздушносухом состоянии.

При облучении смол в водных растворах необходимо учитывать несколько механизмов, которые в зависимости от свойств жидкой фазы могут оказывать различное влияние на разложение смолы:

а) разрыв главной цепи (C—C) и боковых цепей (C—H, C—S) в молекуле КУ-2 в результате прямого действия излучения; б) взаимодействие твердого КУ-2 со свободными радикалами и пероксидами, получающимися при облучении жидкой фазы; в) перераспределение первоначально поглощенной энергии между твердой и жидкой фазами.

Нами исследовалось действие потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2 в бидистилляте, 0,25 *M* лактате аммония, 0,5 *N* азотной и уксусной кислотах.

Экспериментальная часть

Источником быстрых электронов служил линейный ускоритель; мощность дозы определялась по ранее описанной методике [2]. Облучение образцов производилось в открытой стеклянной ячейке с двойными стенками диаметром 6,5 см для охлаждения образца проточной водой во время облучения. Температура образца при облучении колебалась в пределах 20—25°. Ток снимался с платиновой проволоки, впаянной в ячейку. Ячейка во время облучения покрывалась алюминиевой фольгой, которая для отвода избыточного заряда заземлялась.

В ячейку помещалось 2 г КУ-2 в водородной форме и 6 мл бидистиллята или раствора кислот.

Смола предварительно отмывалась от железа 4 *N* соляной кислотой; избыток кислоты отмывался водой.

Емкость образца составляла 4,9 мг-экв/г сухого сорбента, набухание в воде было равно 125%.

Все реактивы применялись марки «х. ч.»; растворы готовились на бидистилляте.

При облучении в бидистилляте и применяемых нами растворах кислот смола темнела; в водных растворах наблюдалось наличие иона SO_4^{2-} ; при облучении смолы в 0,25 *M* лактате аммония образовывались ионы пировиноградной кислоты и уксусного альдегида, а при облучении смолы в 0,5 *N* азотной кислоты наблюдалось образование нитрит-иона. Во всех случаях установлено отсутствие в жидкой фазе перекиси водорода.

Облученные образцы, отмытые от иона SO_4^{2-} и высушенные при 40—50°, взвешивались. Исследовалась зависимость изменения ионообменных свойств, набухания и веса смолы как функция дозы. Изменение емкости и набухания определялось по ранее описанной нами методике [1].

Экспериментальные данные представлены на рис. 1—4.

Для выявления новых обменных групп в облученной смоле некоторые образцы титровались потенциометрическим методом (рис. 5—8).

Из рассмотрения кривых потенциометрического титрования следует, что явные перегибы, характеризующие образование новых обменных групп, наблюдаются при титровании образцов, облученных в воде дозой $1,44 \cdot 10^{23}$ эв/г (рис. 5, кривая 1). Рассчитанная для этой группы кажущаяся константа диссоциации по уравнению Гендерсона-Хассельбаха оказалась равной 4,2.

Наблюдаются также перегибы на кривых потенциометрического титрования (рис. 7) для образцов, облученных в молочной кислоте. Однако применить для этого случая уравнение Гендерсона-Хассельбаха не удалось. Очевидно, в данном случае образуется смесь оксикислот, различно расположенных в полимерной молекуле КУ-2.

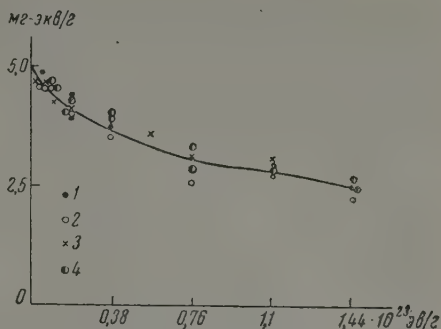


Рис. 1

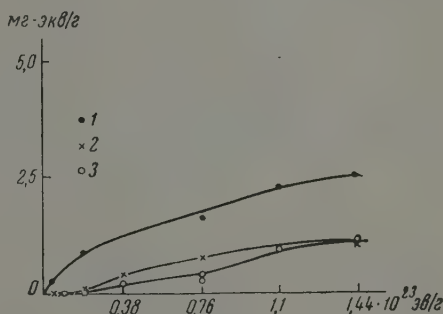


Рис. 2

Рис. 1. Изменение обменной емкости КУ-2 по SO_3H -группе в зависимости от дозы; мощность дозы $1 \cdot 10^{19}$ эв/г·сек: 1 — вода; 2 — 0,25 M —молочная кислота; 3 — 0,5 N азотная кислота; 4 — 0,5 N уксусная кислота

Рис. 2. Появление новых обменных групп на КУ-2 в зависимости от дозы; мощность дозы $1 \cdot 10^{19}$ эв/г·сек: 1 — вода; 2 — 0,5 N уксусная кислота; 3 — 0,5 N азотная кислота

Рис. 3. Изменение набухания КУ-2 при облучении в растворах кислот и бидистилляте в зависимости от дозы: 1 — бидистиллят; 2 — 0,25 M молочная кислота; 3 — 0,5 N азотная кислота; 4 — 0,5 N уксусная кислота

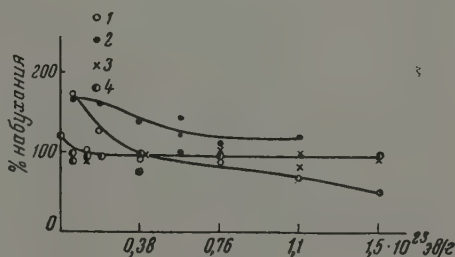


Рис. 3

Рис. 4. Потеря веса при облучении КУ-2 в растворах кислот и бидистилляте в зависимости от дозы; мощность дозы $1 \cdot 10^{19}$ эв/г·сек: 1 — бидистиллят; 2 — 0,25 M лактат аммония; 3 — 0,5 N уксусная кислота; 4 — 0,5 N азотная кислота

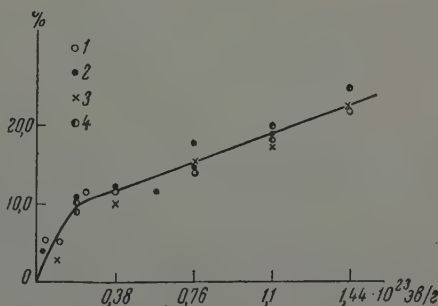


Рис. 4

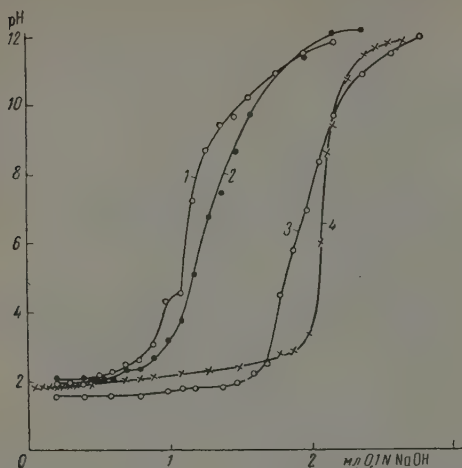


Рис. 5. Кривые потенциметрического титрования КУ-2, облученного в бидистиллате при различных дозах: 1 — доза $1,46 \cdot 10^{23}$ эв/г; 2 — доза $1,1 \cdot 10^{23}$ эв/г; 3 — доза $0,18 \cdot 10^{23}$ эв/г; 4 — необлученный КУ-2

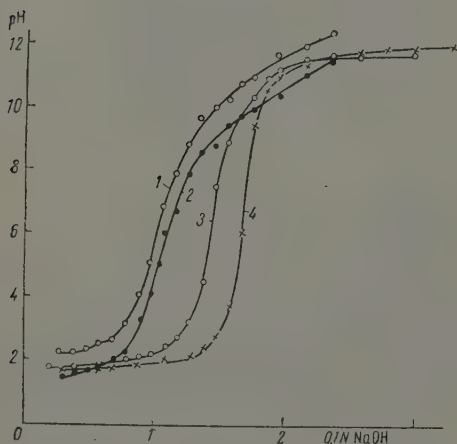


Рис. 6. Кривые потенциметрического титрования КУ-2, облученного в 0,5 N азотной кислоте: 1 — доза $1,7 \cdot 10^{23}$ эв/г; 2 — доза $1,44 \cdot 10^{23}$ эв/г; 3 — доза $0,36 \cdot 10^{23}$ эв/г; 4 — доза $0,09 \cdot 10^{23}$ эв/г

ная новыми группами, приблизительно соответствовала емкости КУ-2 по сульфогруппе. При облучении образцов в растворах изученных нами кислот количество новых обменных групп было мало; они появлялись только при облучении дозой $0,4 \cdot 10^{23}$ эв/г.

Не менее интересные данные получены при исследовании набухания КУ-2. При облучении КУ-2 в воде при дозах $0,05 \cdot 10^{23}$ эв/г набухание облученных образцов увеличивалось (рис. 3); при увеличении дозы набухание образцов падало. Если образцы облучались в растворах применяемых нами кислот, снижение набухания с увеличением дозы было не-

Кривые потенциметрического титрования для образцов, облученных в растворах кислот (азотной и уксусной, рис. 6, 8), отличаются от кривой исходного образца только наклоном.

Отсутствие перегибов, характерных для многофункциональных обменников, объясняется, вероятно, тем, что количество вновь образованных новых обменных групп мало.

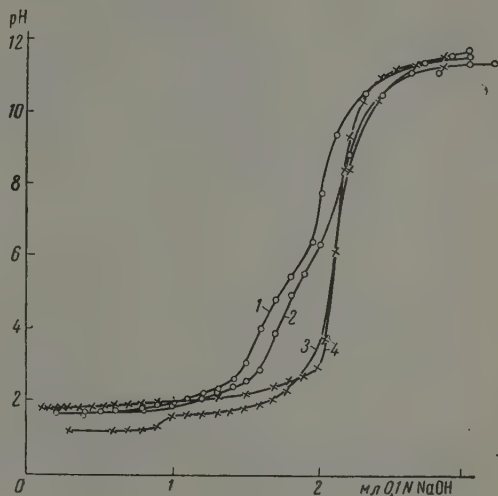
Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1—8, показывают, что при облучении КУ-2 потоком быстрых электронов дозой $0,05$ — $1,5 \cdot 10^{23}$ эв/г в воде и растворах азотной, уксусной и молочной кислот наблюдается снижение емкости по SO_3H -группе, потеря веса и изменение набухания. Кроме того, в определенных условиях облучения наблюдалось появление новых обменных групп типа карбоксильных и фенольных (рис. 2, 5).

Изменение емкости по SO_3H -группе является функцией дозы и не зависит от среды, в которой производилось облучение (рис. 1). Напротив, количество новых обменных групп зависит от среды облучения. При облучении КУ-2 в воде новые обменные группы появляются уже при дозе $4,5 \cdot 10^{21}$ эв/г. При поглощении $1,44 \cdot 10^{23}$ эв/г энергии емкость, вызван-

значительным. Это различие в эффекте радиации можно объяснить прямым и косвенным действием излучения. В первом случае излучение действует на молекулу смолы. При этом возможно образование сложных полимерных радикалов, образующихся в результате разрыва основной и боковых связей. Во втором случае радиация действует на жидкую фазу; образующиеся при этом свободные радикалы могут взаимодействовать со сложными радикалами полимера.

Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования КУ-2, облученного в 0,25 М лактате аммония: 1—доза $0,72 \cdot 10^{23}$ эв/г; 2 — доза $0,54 \cdot 10^{23}$ эв/г; 3 — доза $0,09 \cdot 10^{23}$ эв/г; 4 — необлученный КУ-2



В данном случае изменение емкости по SO_3H -группе, вероятно, является результатом прямого действия излучения и следствием разрыва связи $\text{C} - \text{S}$. Поэтому при всех условиях облучения это изменение является только функцией дозы.

Образование же новых обменных групп при облучении в воде является следствием косвенного действия радиации, что в основном сводится к реакции взаимодействия радикалов или возбужденных молекул смолы с радикалами H , OH и перекисью водорода. При этом радикалы OH могут взаимодействовать со сложными радикалами, возникшими при разрыве основной и боковой связей, образуя новые обменные группы типа фенола и карбоксильных групп.

В случае облучения смолы в растворах применяемых нами кислот часть радикалов H и OH будет расходоваться на окислительно-восстановительные реакции с растворенным веществом. Следовательно, при облучении образцов в растворах кислот количество образованных новых обменных групп должно снижаться. Экспериментальные данные подтверждают правильность этих суждений. Но в данном случае возможно появление иных, «косвенных», эффектов радиации.

Различное изменение в набухании образцов, облученных в различных средах, можно объяснить следующим образом. В результате прямого действия излучения на смолы, наряду с разрывом боковой цепи $\text{C} - \text{S}$, происходит разрыв основной цепи $\text{C} - \text{C}$. При этом образованные сложные полимерные радикалы могут стабилизироваться за счет перегруппировки атомов в сложном радикале или рекомбинироваться с «мелкими» радикалами жидкой фазы. В этом случае произойдет деструкция полимера.

В других условиях сложные полимерные радикалы могут рекомбинироваться между собой, образуя новые поперечные связи; в этом случае увеличится сшивка облученного КУ-2.

При облучении КУ-2 во всех случаях, вероятно, в результате прямого действия излучения происходит разрыв основной цепи С — С. Образование же новых поперечных связей является вторичным эффектом, связанным с увеличением дозы или с изменением среды облучения.

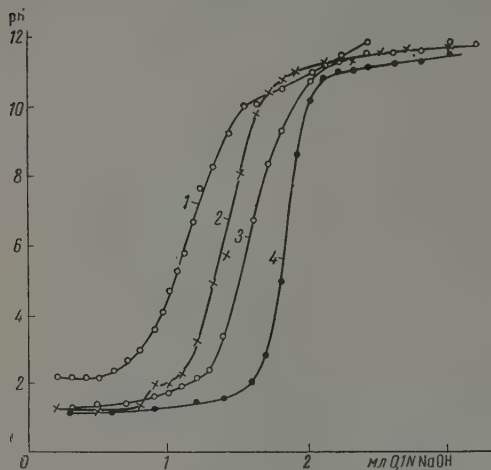


Рис. 8. Кривые потенциометрического титрования КУ-2, облученного в 0,5 М уксусной кислоте: 1 — доза $4,6 \cdot 10^{23}$ эв/г; 2 — доза $0,72 \cdot 10^{23}$ эв/г; 3 — доза $0,36 \cdot 10^{23}$ эв/г; 4 — доза $0,09 \cdot 10^{23}$ эв/г

Так, при облучении КУ-2 в воде дозой $0,05 \cdot 10^{22}$ эв/г происходит увеличение набухания смолы, что связано с деструкцией полимера. При увеличении дозы набухание облученных образцов снижается, т. е. в данном случае, вероятно, некоторая часть поглощенной энергии расходуется на образование новых поперечных связей, приводящих к «сшиванию» КУ-2. Количество молекул воды, приходящееся на одну сульфогруппу и атом водорода, при увеличении дозы облучения снижается.

При облучении КУ-2 в растворах кислот новые поперечные связи не образуются и при больших дозах, поэтому в данном случае даже при

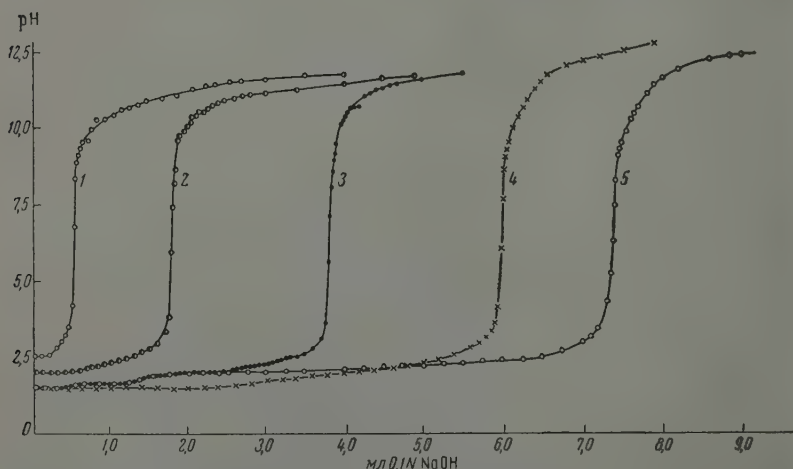


Рис. 9. Кривые потенциометрического титрования промывных вод после промывки КУ-2, облученного в бидистилляте различными дозами: 1 — доза $0,5 \cdot 10^{22}$ эв/г; 2 — доза $0,2 \cdot 10^{23}$ эв/г; 3 — доза $0,72 \cdot 10^{23}$ эв/г; 4 — доза $1,1 \cdot 10^{23}$ эв/г; 5 — доза $1,5 \cdot 10^{23}$ эв/г

снижении емкости по сильно гидратированной группе SO_3H на 40—50 % набухание КУ-2 уменьшается незначительно. При этом количество молекул воды, приходящихся на одну сульфогруппу, в облученных образцах возрастает с увеличением дозы. Это указывает на возможность изменения структуры КУ-2 при облучении. Вероятно, в данном случае снижается число поперечных связей. Можно также предполагать рекомбинацию полимерных радикалов с «мелкими» радикалами жидкой фазы, когда может образоваться сильно гидратированная молекула КУ-2.

Необходимо отметить, что если деструкция и имеет место, то растворимые в воде вещества не образуются в заметных количествах. Потеря веса при облучении соответствовала снижению веса КУ-2, рассчитанного на изменение емкости в результате отрыва сульфогруппы с учетом появления новых обменных групп. Кривые потенциометрического титрования водной вытяжки образцов, облученных в воде, показывают наличие одной сильно диссоциирующей кислоты (рис. 9), а именно, серной кислоты, что было установлено количественным анализом.

Выводы

1. Исследовано действие излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2 в водных растворах кислот (азотной, муравьиной, уксусной) и бидистилляте.

2. Показано, что при облучении КУ-2 дозой $0,005\text{--}1,6 \cdot 10^{23}$ эв/г наблюдается снижение обменной емкости, потеря в весе и изменение набухания.

3. Выявлено, что при облучении КУ-2 в изученных нами условиях появляются новые обменные группы типа фенольных и карбоксильных; наибольшее их количество получается при облучении КУ-2 в воде.

4. Показано, что изменение набухания при облучении КУ-2 в бидистилляте и растворах кислот происходит неодинаково.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чмутов, Е. Д. Киселева, В. Н. Крупнова. Ж. физ. химии, (в печати).
2. И. Я. Глазунов и Г. Б. Радзиевский. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 395.

EFFECT OF THE IONIZING RADIATION OF A FLOW OF ACCELERATED ELECTRONS ON THE CATION EXCHANGER KU-2.

II. IRRADIATION OF KU-2 IN AQUEOUS ACID SOLUTIONS AND IN BI-DISTILLATE

E. D. Kisileva, K. V. Chmutov and V. N. Krupnova

(Moscow)

Summary

The action of a flow of accelerated electrons on the cation exchanger KU-2 in aqueous acid (nitric, lactic, acetic) solutions and in bi-distillate has been investigated. It has been shown that irradiation of KU-2 by doses of 0.005 to $1.6 \cdot 10^{23}$ eV/g leads to weight loss, diminishing exchange capacity and change in the swelling of the resin. Under the given experimental conditions new exchange groups of the phenolic or carboxylic type appear in the irradiation process. The amount of new groups is highest on irradiation in water. The change in swelling has been shown to differ on irradiation in bi-distillate and in acid solutions.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ ОКИСЛОВ БЕРИЛЛИЯ И ЛИТИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский

Термодинамические характеристики окислов металлов I и II групп при высоких температурах мало изучены.

Настоящая работа имела целью уточнить значения теплосодержаний в интервале температур от 100 до 900° для окисей бериллия и лития.

Экспериментальная часть

Образцам окиси бериллия была придана форма усеченного конуса, размеры их соответствовали размерам применяемых ампул*. Образцы готовились из окиси бериллия 99,9%-ной чистоты. Спрессованные заготовки после предварительного отжига обтачивались. Окончательный отжиг после обточки производился при 1800°. Компактная окись бериллия достаточно устойчива при нагревании на воздухе, а возгонка при температурах ниже 1000° практически отсутствует. Поэтому образцы при измерениях помещались в негерметизированную платиновую ампулу (масса образца составляла 5,6 г, при всех дальнейших нагреваниях она оставалась постоянной в пределах 0,1 мг).

Препарат окиси лития был приготовлен термическим разложением в вакууме гидроокиси лития. Исходный продукт содержал: 54,4% LiOH; 0,55% CO₂; 0,10% SO₄; 0,10% SiO₂; 0,05% Ca; по 0,01% Cl, Al, Mg, PO₄ и следы натрия и железа.

Режим нагрева печи был подобран таким образом, чтобы обеспечить удаление воды и разложение гидроокиси и карбоната лития. Окись лития приготавливалась в той же ампуле, которая использовалась при измерениях. Ампула из сплава платины с 20% родия была снабжена для заполнения и откачки капилляром**. Вакуумная печь, в которой приготавливался образец, имела нагревательным элементом платиновый цилиндр с надрезами по образующим. Доннышко и крышка печи были изготовлены из спеченного глинозема. Цилиндр окружен двумя экранами из листового никеля. Печь закрыта стеклянным колпаком на резиновом уплотнении. Во время термообработки давление в печи поддерживалось на уровне 0,1—0,2 мм рт. ст. Гидроокись лития в ампуле выдерживалась в печи под вакуумом при комнатной температуре 4 час., затем в течение 2 час. температура повышалась до 400°. При 400° ампула выдерживалась еще четыре часа. Во время этой процедуры удалялось основное количество воды. Для того, чтобы произвести разложение гидрата окиси лития, карбоната лития и других присутствующих соединений, температуру медленно поднимали до 950°. Вещество при этой температуре выдерживалось до 36 час. [1,2]. Затем ток в нагревателе печи выключали и образец остывал с печью в вакууме. Через час откачка прекращалась и в печь подавался аргон марки «чистый». Колпак печи снимался и на капилляр ампулы в токе аргона надевался шланг, соединенный с работающим вакуумным насосом. После 15 мин. откачки капилляр пережимался в середине, шланг сбрасывался и конец капилляра заваривали в пламени дуги. Заваренная ампула проверялась на герметичность путем нагревания до 1000° с последующим медленным охлаждением. При этом испытании изменений массы не наблюдалось. В интервале температур от комнатной до 900° не было оснований ожидать каких-либо термических превращений окиси лития. Некоторые осложнения были связаны с заметным изменением внешней поверхности платинородиевой ампулы при нагреве на воздухе: с ~700° появляется заметная окисная пленка. Это обстоятельство пришлось учитывать при построении кривой зависимости эффективных теплотеперь образца от температуры [3]. По окончании измерений ампула была вскрыта. Масса образца (1,4 г) определялась по разности весов наполненной и пустой ампулы. На внутренней поверхности ампулы не было заметно следов коррозии, что под-

* Ампула имела форму усеченного конуса с диаметром нижнего основания 12 мм, верхнего — 15 мм и высотой 25 мм.

** Методика получения окиси лития разработана совместно с Л. М. Куцной и В. В. Кандыбой.

тверждают указания [4] об устойчивости платинородиевых сплавов к окиси лития при высоких температурах. Мы не имели возможности провести полный анализ образца, извлеченного из ампулы после измерений. На основании результатов титрования можно считать, что в образце, включая загрязнения при всех операциях (при запайке, измерениях и вскрытии ампулы), было не более 2% примесей, вероятнее всего — гидрата окиси лития. Удельные теплосодержания окиси и гидрата окиси лития довольно близки друг к другу [5] и соответствующая поправка для теплосодержания (с учетом теплоты плавления гидрата окиси лития) не превосходит величины случайных погрешностей измерений.

Методика измерений. Измерения проводились по методу смещения на установке, которая описана в предыдущих работах [3, 6]. Эта установка включает в себя металлический калориметр с термостатированной оболочкой и высокотемпературный термостат.

В установке применен алюминиевый блок-калориметр с тепловым значением 1600 Дж/град . Калориметр при использовании сравнительно простой и надежной электроизмерительной аппаратуры обеспечивал чувствительность лучше, чем $0,5 \text{ Дж}$. Величина отношения теплоемкости к внешней поверхности у блока мала, т. е. «константа охлаждения» калориметрической системы велика — порядка $5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Исследуемые вещества, особенно порошкообразная окись лития, имеют невысокие значения коэффициента температуропроводности. По этим причинам определение длительности главного периода и конечной температуры образца потребовали особой осмотристельности. Кроме этого, отношение теплоемкости калориметрической системы к ее внешней поверхности в главном и конечном периодах на 0,5% больше, чем в начальном периоде. Соответствующими опытами было показано, что влияние этого фактора не превышает 0,05%.

Градуировка калориметра была проведена электрическим методом для различных значений подъемов температуры калориметрической системы [3]. Мощность тока и время пропускания тока подбирались так, чтобы кривая хода показаний термометра при градуировке была близкой к кривой для опытов с образцом. Достаточная степень близости находилась путем сравнения результатов градуировки при одинаковой введенной энергии, но различных мощностях тока в градуировочном нагревателе. Этим способом в значительной степени исключались систематические погрешности, связанные с приближенным характером метода учета теплообмена калориметра (формула Реньо—Пфаундлера), неоднородностью температурного поля, блока и т. д. Воспроизводимость результатов градуировки характеризуется средней квадратичной погрешностью 0,02% для подъемов от $0,5$ до 3° при предельной погрешности 0,06% [3]. После проведения измерений градуировка была повторена. Результаты ее совпали с начальными. Для текущего контроля установки в целом производились измерения теплосодержания кристаллической формы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Результаты этих измерений, как правило, не отличались более чем на 0,2% от наших прежних результатов, полученных при детальном исследовании Al_2O_3 [6]. Отклонения от величин, предложенных в [7], укладываются в эти же пределы.

Правильность определения теплосодержания зависит от полноты учета как инструментальных погрешностей, так и ошибок, связанных со свойствами изучаемых веществ и с особенностями метода измерения.

В нашем случае нет оснований ожидать, что особенности метода смещения могли внести сколько-нибудь заметные ошибки. Таким образом, для изучаемых веществ фактором, определяющим достоверность результатов наряду с чистотой препаратов, вероятно, является правильность показаний измерительных приборов калориметрической установки.

При подробном рассмотрении погрешностей метода смещения оказалось, что в наших опытах предельная суммарная инструментальная погрешность при измерении теплосодержания не превосходит 0,3%. Сюда входят погрешности градуировки калориметра, погрешности калориметрирования, погрешности учета теплопотерь при сбрасывании пустой ампулы и ошибки температурных измерений. На долю систематических погрешностей измерения температуры образца приходится $\sim 0,1\%$. Теплопотери образца при сбрасывании в калориметр учитывались описанными ранее приемами [8].

Результаты измерений*. В табл. 1 приведены результаты измерений с окисью бериллия, в табл. 2 — с окисью лития.

Нам известна только работа [9], посвященная измерениям теплосодержания окиси бериллия при высоких температурах. На ее результатах основаны данные, приводимые в основных справочниках термодинамических величин [10—12]. Магнус и Данц обнаружили излом вблизи $673,15^\circ \text{K}$ на кривой средняя теплоемкость — температура для порошкообразной окиси бериллия.

* В измерениях принимала участие Лугинина В. Ф.

Настоящая работа до некоторой степени подтверждает это обстоятельство. Результаты измерения во всем интервале температур от 360 до 1150°K трудно выразить с надлежащей точностью одним простым уравнением вида

$$H = aT + bT^2 + cT^{-1} + d. \quad (1)$$

Среднее отклонение экспериментальных точек от кривой, соответствующей уравнению (1), оказывается не меньшим 0,5%. Кривая отклонений претерпевает заметное изменение хода 673,1°K. Наилучшим образом экспериментальным данным (с максимальным отклонением 0,5%) удовлетворяет уравнение

$$H_T - H_{298,15} = 36,36T + 7,56 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{1,36 \cdot 10^6}{T} - 16100 \text{ дж/моль } (363-1130^\circ \text{K}). \quad (2)$$

Т а б л и ц а 1
Молярное теплосодержание окиси бериллия

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,15}^*,$ дж/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,15}^*,$ дж/моль
363,44	1866	772,3	18360
363,93	1886	773,8	18416
365,67	1932	878,2	23342
470,00	5533	879,0	23383
470,34	5547	879,1	23377
471,20	5564	972,2	27890
471,81	5593	972,8	27920
569,09	9461	973,0	27930
569,86	9488	974,7	28020
570,01	9507	1123,7	35390
570,76	9521	1127,0	35590
664,7	13568	1127,9	35650
665,8	13633		
674,6	14015		

* Приведение результатов определений теплосодержания к одной конечной температуре калориметра 298,15°K производилось на основе низкотемпературных измерений Келли [13].

Т а б л и ц а 2
Молярное теплосодержание окиси лития

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,15}^*,$ дж/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298,15}^*,$ дж/моль
373,20	4344	772,2	33060
373,29	4397	772,4	33100
374,34	4440	772,9	33100
474,79	11040	773,7	33190
475,41	11000	871,3	41050
475,76	11070	872,3	41180
475,81	11140	873,3	41320
573,66	17980	969,8	49260
573,80	18000	970,4	49340
672,4	25350	1124,1	62610
672,7	25380	1124,2	62630
672,8	25430	1124,2	62680

* Приведение измеренных величин теплосодержаний к одинаковой конечной температуре калориметра 298,15°K производилось на основе [15].

В сводке [13] предложено уравнение, точность которого оценена в 3%. Наши экспериментальные данные отклоняются от данных [13] не более чем на 1%.

Данным табл. 2 соответствует интерполяционное уравнение:

$$H_T - H_{298,15} = 63,44T + 0,01171 \cdot T^2 + \frac{14,09 \cdot 10^5}{T} - 24168 \text{ Дж / моль } (373 - 1125^\circ \text{ К}). \quad (3)$$

Уравнение (3) передает экспериментальные значения с отклонениями, не превосходящими 0,1%. Объемное теплосодержание окиси лития мало и остаточные погрешности учета теплопотерь могут играть заметную роль. Можно полагать, что вычисленные по этому уравнению величины теплосодержания не содержат погрешности 0,35%.

До настоящего времени опубликована одна работа по определению теплосодержания окиси лития при высоких температурах [5]. Ее авторы имели дело с препаратом окиси лития, приготовленным другим методом — разложением перекиси лития. Судя по имеющимся в статье указаниям, работа выполнена достаточно тщательно. Уравнение, предложенное указанными авторами, соответствует нашим экспериментальным данным со средним отклонением 0,4%.

Выводы

На основе экспериментальных данных получены уравнения для теплосодержания окиси бериллия (2) и окиси лития (3).

Свердловский филиал
Всесоюзного н.-и. ин-та метрологии
им. Д. И. Менделеева

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelings Handbuch der anorganischen Chemie, Lithium, № 20, Berlin, 1927.
2. Литий. Сб. переводных статей из иностранной периодической литературы, Изд. иностр. лит., М., 1954.
3. Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 29, 1105, 1955.
4. A. E. Van Arkel, F. A. Flood, F. H. Bright, Canad. J. Chem. Soc., 31, 1009, 1953.
5. C. H. Schomate, A. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 285, 1955.
6. К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 32, 1895, 1958.
7. G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. S. McCoskey, D. C. Ginnings, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, 67, 1956.
8. Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский и В. Ф. Лугинина, Сб. ВНИИМ, 35/95, 153, 1958.
9. K. Magnus, A. H. Danz, Ann. Phys., 4, 407, 1929.
10. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
11. E. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levin, A. J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Cir. 500, Washington, 1952.
12. K. K. Kelley, Contributions to the data on theoretical Metallurgy X, 1949.
13. K. K. Kelley, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1217, 1939.
14. H. E. Johnston, A. T. W. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 73, 1119, 1951.

ENTHALPY OF BERYLLIUM AND LITHIUM OXIDES AT HIGH TEMPERATURES *E. N. Rodigina and K. Z. Gmel'skii (Sverdlovsk)*

Summary

The enthalpy relative to 293.15° K was measured for lithium oxide in the range 373.20 to 1124.2° K and for beryllium oxide in the range 363.44 to 1127.9° K. Equations for the enthalpies have been presented.

ПАССИВНОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩИХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук

Нержавеющие сплавы, обладающие исключительно высокой стойкостью в окислительных средах, легко активируются в электролитах, содержащих хлор-ионы.

Механизм процесса активирования окончательно не установлен, но существуют в основном две теории: пленочная [1] и адсорбционная [2, 3].

Растворение сплавов, легко пассивирующихся в обычных условиях, происходит очень неравномерно в средах, содержащих хлор-ионы. Коррозионная структура проявляется в виде глубоких язвенных поражений (питтингов). Природа этих явлений также неясна. Непонятно, почему поверхность сплава активируется лишь в единичных точках, в то время как остальная часть поверхности остается в пассивном состоянии. Остается неизученным и вопрос о влиянии отдельных легирующих компонентов на устойчивость пассивного состояния сплавов и их способность сопротивляться активирующему действию хлор-ионов.

Исследование процессов активации нержавеющей стали хлор-ионами, а также путей повышения устойчивости пассивного состояния сплавов в растворах хлоридов приобретает поэтому большой научный интерес. Не менее важна и практическая сторона вопроса; техника в настоящее время еще не имеет сплавов, обладающих достаточной стойкостью в растворах хлоридов, хотя потребность в них в различных областях промышленности исключительно велика.

В настоящей работе излагаются некоторые результаты, полученные при исследовании влияния состава сплавов на пассивное состояние нержавеющей стали в растворах хлоридов.

Экспериментальная часть

Методика. При исследовании устойчивости пассивного состояния сплавов в зависимости от их состава мы исходили из того, что способность сплава сопротивляться активирующему действию хлор-ионов может быть охарактеризована его склонностью переходить в пассивное состояние при анодной поляризации. Активирующее действие хлор-ионов будет слабее проявляться на поверхности того сплава, который более устойчиво пассивируется при анодной поляризации. Таким образом, можно (вместо длительных коррозионных испытаний) по поляризационным характеристикам судить об устойчивости пассивного состояния сплава в данном электролите.

В одной из наших работ [4] было показано, что для исследования пассивного состояния нержавеющей стали в растворах хлоридов весьма эффективным является метод кривых заряжения, снятых при автоматической записи потенциала.

Кривая заряжения дает наглядное представление о ходе изменения потенциала электрода во времени. По частоте и пределам изменения потенциала можно судить об устойчивости пассивного состояния сплава в зависимости от состава сплава и электролита.

Для автоматической записи потенциала электрода в настоящей работе был использован в качестве регистрирующего прибора электронный автоматический потенциометр с записью на ленточной диаграмме ЭПП-09. Поскольку входное сопротивление этого прибора мало, он подключался к измеряемой э. д. с. через усилитель постоянного тока [5] с большим входным сопротивлением (10^8 ом). При снятии кривых заряжения сила тока в цепи стабилизировалась большим сопротивлением (10^7 ом), включенным последовательно с электрохимической ячейкой.

Образцы, армированные в полистироловые оправы, с открытой поверхностью $0,5 \text{ см}^2$ шлифовались на тонкой паждачной бумаге, обезжиривались в растворе щелочи и после промывки и сушки выдерживались в эксикаторе 12—24 часа.

Поляризационные измерения проводились в стеклянном приборе. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, в качестве электролита был взят $0,1 \text{ N}$ раствор NaCl . Были изучены следующие сплавы: 1X13, X17, X28, 1X13M2, 1X18H9T, X18H12M2T, X18H13M3T, X20H80, X30H70, X50H50. Кроме того, изучено поведение основных компонентов нержавеющей сталей: железа, никеля, хрома, молибдена.

Результаты исследования. На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые сплавов, снятые обычным методом в $0,1 \text{ N}$ растворе NaCl . Чтобы изобразить ход кривых в широком диапазоне плотностей тока, применены две системы координат. Для всех сплавов характерна одна особенность, заключающаяся в том, что они устойчиво поляризуются лишь

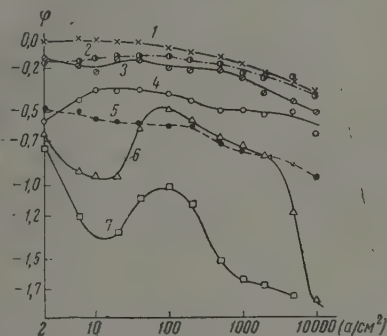


Рис. 1

Рис. 1. Анодная поляризация нержавеющей сталей в $0,1 \text{ N}$ растворе NaCl : 1 — 1X13, 2 — 1X13M2, 3 — X17, 4 — 1X18H9T, 5 — X28, 6 — X18H12M2T, 7 — X18H12M3T

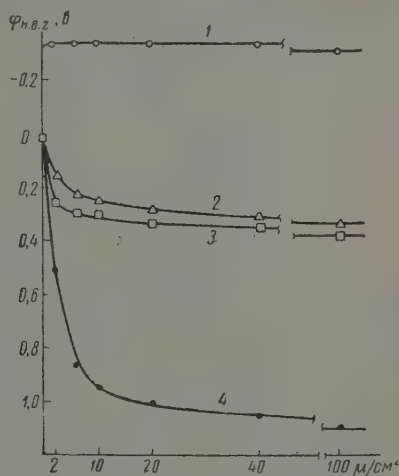


Рис. 2

Рис. 2. Анодные поляризационные кривые основных легирующих элементов нержавеющей сталей в $0,1 \text{ N}$ NaCl : 1 — Fe, 2 — Mo, 3 — Ni, 4 — Cr

до определенных потенциалов, по достижении которых сплавы переходят в активное состояние. Значение потенциала, при котором происходит активация поверхности, не одинаково для разных сплавов. Этот потенциал может быть назван потенциалом активирования и характеризует сопротивление сплава активирующему влиянию хлорид-ионов. Чем более положителен потенциал активирования, тем более устойчиво пассивное состояние данного сплава в растворах хлоридов.

Если проанализировать кривые трех хромистых сталей (кривые 1, 3, 5), которые содержат различные количества хрома, то легко видеть, что анодное растворение затрудняется с увеличением содержания хрома в сплаве. Так, например, кривая 5 стали X28 сдвинута примерно на $0,5 \text{ в}$ в положительную сторону по отношению к кривой 1 (сталь 1X13). Отсюда можно заключить, что увеличение содержания хрома в сплаве повышает сопротивление хромистых сталей активирующему действию хлорид-ионов, в результате чего перенапряжение реакции ионизации сплава возрастает. При исследовании анодного поведения основных компонентов нержавеющей сталей — железа, молибдена, никеля и хрома — в растворе NaCl обнаружено, что легче пассивируется хром (рис. 2). Железо в этих условиях находится в активном состоянии. Скорости анодного рас-

творения никеля и молибдена почти одинаковы. Эти металлы не подвержены сильной анодной поляризации и довольно легко активируются хлор-ионами. Лишь только хром устойчиво пассивируется в присутствии хлор-ионов (кривая 4).

Таким образом, можно заключить, что основным компонентом, препятствующим активирующему действию хлоридов на нержавеющие стали, является хром.

Для выяснения роли никеля в сплавах было изучено анодное поведение опытных сплавов никеля с хромом. Как видно из анодных поляризационных кривых (рис. 3), пас-

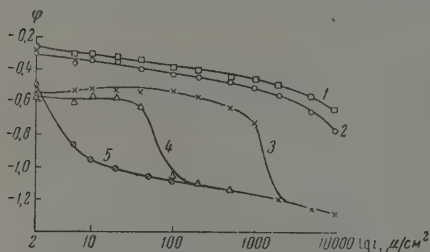


Рис. 3. Анодная поляризация сплавов Ni—Cr в 0,1N NaCl: 1—никель, 2 — сплав H80X20, 3 — H70X30, 4— H50X50, 5 — хром

сивация этих сплавов облегчается при увеличении содержания в них хрома. Никель сам по себе, а также сплавы его с небольшим содержанием хрома быстро активируются при анодной поляризации в растворах NaCl.

Казалось, что по анодному поведению в растворах хлоридов сплавы Ni—Cr и Fe—Cr будут сильно отличаться, так как известно, что никель в растворах хлоридов более стоек, чем железо. Сравнивая же кривые 5 (рис. 1) и 3 (рис. 3), прихо-

дится отметить, что при малых плотностях тока различие между ними очень небольшое, т. е. железо и никель в бинарных сплавах с хромом обладают близкими свойствами в данных условиях. Однако добавление никеля в сплавы Fe—Cr повышает сопротивление последних к активирующему действию хлоридов. Так, например, сталь 1X18H9T (рис. 1) значительно сильнее поляризуется в 0,1 N NaCl по сравнению со сталью X17, хотя содержание хрома в этих сплавах почти одинаково. Можно предположить, что в данном случае никель как аустенитобразующий элемент повышает устойчивость пассивного состояния сплавов благодаря изменению структуры сплава.

Подтверждением сказанному может служить следующее наблюдение. Было замечено, что разные партии одной и той же стали X18H12M2T могут сильно различаться между собой по анодному поведению в растворах NaCl. Исследование показало, что такие партии сталей, как X18H12M2T, отличающиеся по свойствам, имеют примерно одинаковый химический состав, но обнаруживают значительную разницу в структуре. Сталь, анодная поляризация которой была меньше, всегда содержала большее количество феррита. При постоянном химическом составе наибольшую устойчивость пассивного состояния в растворе NaCl имела сталь с полностью аустенитной структурой.

Следует отметить, что при повышенных плотностях тока сплавы Ni—Cr переходят в устойчивое пассивное состояние, что выражается в резком смещении потенциала в положительную сторону. Плотность тока, необходимая для перехода в пассивное состояние, уменьшается с повышением содержания хрома в сплаве. Например, для сплава H50X50 спад кривой наблюдается при 100 мкА/см^2 , в случае H70X30 он обнаружен при 2000 мкА/см^2 , а для сплава H80X20 такого участка нет даже при 10 мкА/см^2 . Поляризационные кривые хромистых сталей изломов, характеризующих переход в пассивное состояние, не имеют.

Различие в анодном поведении сплавов Ni—Cr и Fe—Cr при повышенных плотностях тока можно объяснить тем, что образующиеся в процессе анодной поляризации хромистых сплавов ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ подавляют активирующее действие хлоридов. Известно, что хромистые сплавы при

достаточно положительных потенциалах растворяются с образованием $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При этом в результате избирательного растворения сплава поверхность его обогащается вторым компонентом, т. е. поверхность никрома обогащается никелем, а поверхность хромистых сталей — железом [6]. В приэлектродном слое раствора при этом будут накапливаться ионы хромата. Последние как сильные пассиваторы будут подавлять активирующее действие хлор-ионов на хромистые сплавы, причем пассивирующее действие ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, как следует ожидать, должно сильнее

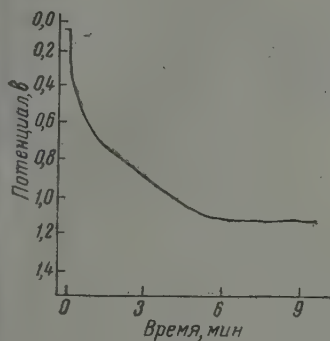


Рис. 4. Кривая заряжения никеля в растворе $0,1 \text{ N NaCl} + 1,0 \text{ N K}_2\text{CrO}_4$. Плотность тока — $20 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$

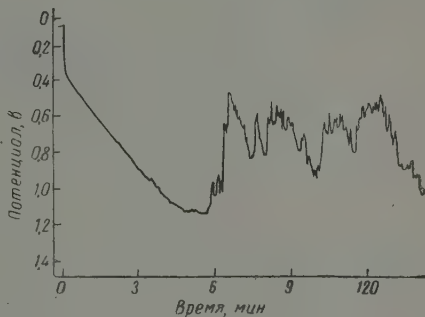


Рис. 5. Кривая заряжения железа в растворе $0,04 \text{ N NaCl} + 1,0 \text{ N K}_2\text{CrO}_4$. Плотность тока $20 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$

проявляться на поверхности сплава Ni — Cr, обогащенной никелем, чем на хромистой стали, поверхность которой обогащена железом. Последнее предположение можно подтвердить сопоставлением кривых заряжения никеля и железа, полученных в растворах $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{NaCl}$ (рис. 4 и 5). Как видно, активирующее действие хлор-ионов на чистый никель полностью подавляется, если концентрация хромата достаточно велика (точнее, если $\text{CrO}_4^{2-} : \text{Cl}^- \geq 10$). Пассивное же состояние железа неустойчиво даже при значительно большем соотношении концентраций хромата к хлориду ($\text{CrO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 25$). Таким образом, пассивирующее действие хроматов на железо выражено слабее, чем на никель. Этим, по-видимому, и можно объяснить различное анодное поведение сплавов Ni — Cr и Fe — Cr в $0,1 \text{ N NaCl}$ при повышенных плотностях тока.

Другим элементом, кроме хрома, сильно повышающим устойчивость пассивного состояния нержавеющей сталей в растворах хлоридов, является молибден (рис. 1). Так, стали X18H12M2T (кривая 6) и X18H12M3T (кривая 7) поляризуются в $0,1 \text{ N}$ растворе NaCl значительно сильнее, чем сталь 1X18H9T (кривая 4). Потенциалы активирования хромоникель-молибденистых сталей имеют более положительные величины, чем потенциалы активирования хромистых и хромоникелевых сталей. После активирования малыми плотностями тока хромоникельмолибденистые стали при больших плотностях тока снова устойчиво пассивируются. Увеличение содержания молибдена в нержавеющей сталях повышает устойчивость их пассивного состояния в растворах NaCl. Это легко видеть, если сравнить поляризационные кривые сталей X18H12M2T и X18H12M3T (рис. 1).

Влияние молибдена можно также проследить по коррозионной структуре сталей, подвергшихся анодной поляризации. Если подсчитать число питтингов, возникших на поверхности электродов при анодной поляри-

зации их в 0,1 N NaCl, то при одинаковых условиях опыта питтингов будет явно меньше на сталях X18H12M3T и X18H12M2T, чем на стали 1X18H9T (см. табл. 1).

Для получения количественных данных, при помощи которых можно было бы охарактеризовать способность того или иного сплава сопротивляться активирующему действию хлор-ионов, весьма эффективным, как

Таблица 1

Количество питтингов на поверхности нержавеющей стали при анодной поляризации (1 $\mu\text{a}/\text{cm}^2$) в 0,1 N NaCl за 30 мин.

Марка стали	X18H9T	X18H12M2T	X18H12M3T
Количество питтингов на 1 cm^2	50—60	18—22	12

было указано выше, оказался метод кривых заряжения. На рис. 6 представлены две анодные кривые заряжения для стали с 3% молибдена (б) и стали, не содержащей его (а) в 0,1 N NaCl. Диаграммы состоят из двух частей. При малой скорости подачи ленты (первая часть) удобно проследить общий ход изменений потенциала за длительное время (90 мин.); при быстрой подаче ленты (вторая часть) более четко вырисовываются изменения потенциала за сравнительно короткое время. После

включения анодного тока наблюдается сразу резкое смещение потенциала электрода в положительную сторону, что соответствует заряжению двойного электрического слоя. Затем потенциал нержавеющей стали становится неустойчивым благодаря активирующему действию хлор-ионов. Частота и пределы колебаний потенциала, определенные из второй части диаграммы, сильно зависят от состава сталей (табл. 2).

Как видно из таблицы, введение молибдена в хромоникелевую сталь сдвигает как верхний, так и нижний пределы колебаний потенциала в положительную сторону. Следовательно, наибольшую коррозионную стойкость в растворах хлоридов из изученных нержавеющей сталей должна иметь сталь X18H12M3T, как поляризующаяся до более положительных потенциалов при медленных его изменениях. Последнее подтверждается практикой [7, 8]. Неустойчивость потенциала нержавеющей сталей в растворах хлоридов, наблюдающаяся на кривых заряжения, можно объяснить следующим образом: в одной из наших работ [9], выполненной при помощи радиоактивных индикаторов, было показано, что процесс активирования поверхности хлор-ионами носит адсорбционный характер. Поэтому при анодной поляризации, сдвигающей потенциал нержавеющей сталей в положительную сторону, сильно облегчает адсорбцию отрицательно заряженных ионов Cl^- . Адсорбированные ионы хлора вытесняют с поверхности кислород, что нарушает пассивное состояние сплава. Естественно, что активирование легче всего произойдет на тех участках, где кислород по тем или иным причинам менее прочно связан с металлической поверхностью. Потенциал этих активированных участков станет более отрицательным по отношению к остальной запассивированной поверхности, что неизбежно вызовет работу активно-пассивных гальванических элементов и общий потенциал поверхности сместится в отрицательную сторону. Такое изменение общего потенциала вызовет десорбцию хлор-ионов и ослабление их активирующего действия. Благодаря адсорбции кислорода участки поверхности, пассивное состояние которых было нарушено хлор-ионами, вновь запассивируются. Потенциал электрода

Таблица 2

Изменение потенциала нержавеющей сталей в 0,1 N NaCl при $i = 2 \mu\text{a}/\text{cm}^2$ через 90 мин. после включения тока

Марка стали	Число колебаний в 1 мин.	Пределы колебаний
X18H9T	11—14	0,55—0,95
X18H12M2T	6—7	0,65—1,05
X18H12M3T	4—5	0,70—1,25

сдвинется в положительную сторону, что облегчит адсорбцию хлор-ионов и повторное активирование поверхности.

Из изложенного ясно, что появление питтинга вызывает работу местного гальванического элемента, при этом общий потенциал поверхности сдвигается в отрицательную сторону, а следовательно, затрудняется активи-

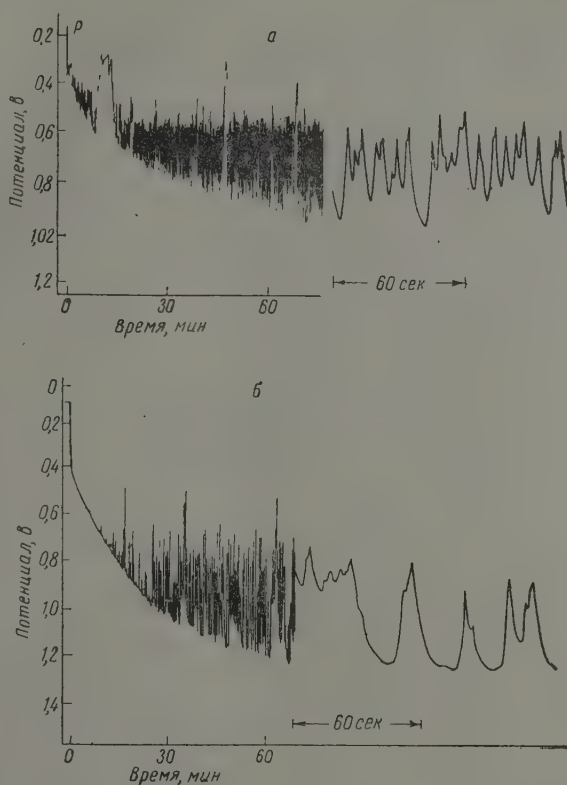


Рис. 6. Кривые заряжения нержавеющей сталей в 0,1 N NaCl: а — сталь 1X18H9T, б — сталь X18H12M3T. Плотность тока $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

рующее действие хлор-ионов. Значит, действующий питтинг будет препятствовать зарождению следующего питтинга и в этом смысле его можно уподобить точечному протектору. Поэтому при возникновении питтинга в каком-нибудь месте поверхности сплава вероятность появления очага коррозии на соседних участках падает.

Выводы

1. Проведено исследование устойчивости пассивного состояния нержавеющей сталей (Fe — Cr, Ni — Cr, Fe — Cr — Ni, Fe — Cr — Ni — Mo) в растворах NaCl в зависимости от состава сплавов.

Из составных компонентов нержавеющей сталей в растворах NaCl сильно пассивируется лишь хром. Анодная поляризация сплавов Fe — Cr и Ni — Cr возрастает с увеличением содержания в них хрома. Никель и особенно молибден как легирующие элементы значительно повышают устойчивость пассивного состояния нержавеющей сталей в растворах хлоридов.

2. Методом кривых заряжения можно получить количественные данные, характеризующие устойчивость пассивного состояния нержавеющей сплавов в растворах хлоридов.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, 99.
2. Б. В. Эршлер, Тр. II конференции по коррозии металлов, т. II, 1943, 52.
3. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 28, 1025, 1954.
4. В. П. Максимчук, И. Л. Розенфельд, Заводск. лаборатория, 1959.
5. В. И. Мороз, Приборы и техн. эксперим., № 1, 30, 1957.
6. А. М. Сухотин, Э. И. Антоновская, Ж. физ. химии, 31, 1520, 1957.
7. Г. Г. Улиг, Сб. Коррозия металлов, русский перевод под редакцией В. В. Скорчеллетти, т. 1, 1952, 61.
8. M. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., 103, 375, 1956.
9. И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук, Докл. АН СССР, 1960, 131, №2.

PASSIVITY OF CORROSION-RESISTANT ALLOYS IN SOLUTIONS OF CHLORIDES

I. L. Rosenfel'd and V. P. Maksimchuk (Moscow)

S u m m a r y

A study has been made of the stability of the passive state of corrosion-resistant alloys (Fe — Cr, Ni — Cr, Fe — Cr — Ni, Fe — Cr — Ni — Mo) in NaCl solutions depending upon the alloy composition. Of the stainless steel components only chromium is strongly passivated. Anodic polarization of Fe — Cr and Ni — Cr alloys increases with increasing chromium content. Nickel and particularly molybdenum as alloying metals considerably enhance the stability of the passive state of stainless steels in chloride solutions. Quantitative data characterizing the stability of corrosion-resistant alloys in chloride solutions may be obtained with the aid of the charging curve method.

АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М. С. Стаханова и В. А. Василев

В развитии современной теории растворов все большее внимание привлекают к себе исследования активности воды, открывающие возможность выполнения ряда физико-химических расчетов и позволяющие подойти к выяснению вопроса о строении растворов, а также механизма гидратации ионов [1].

Активность воды в бинарных системах была предметом систематических исследований. Основные работы по изопиестическому определению a_w при стандартных условиях в растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов были выполнены авторами [2—4]. На основании этих данных и термохимических определений теплот растворения солей в воде А. Ф. Капустинским и О. Я. Самойловым [5, 6] было дано представление о положительной и отрицательной гидратации и введено понятие об «изоактивной концентрации». Позже состав «изоактивных точек», а также данные по a_w и γ_w были подтверждены расчетами в работах Е. И. Ахумова и Н. С. Спиро [7]. Интересные данные о термодинамических свойствах воды в бинарных растворах в широком диапазоне концентраций и температур были получены К. П. Мищенко с сотрудниками [8—11].

Для трехкомпонентных растворов хлоридов щелочных металлов литературные данные по a_w отсутствуют. Однако имеющийся литературный материал по изопиестическим характеристикам этих систем позволяет определить величины a_w [12—15]. Представлялось интересным на основе этих данных рассмотреть вопрос о связи активности воды в смешанных растворах с ион-дипольным взаимодействием, а следовательно, с зарядами и радиусами ионов. При этом расчет и изучение активностей в смесях хлоридов не могли идти без использования аналогичных величин для бинарных растворов тех же солей. Обнаружив у этих систем определенную закономерность в изменении a_w как функции моляльной концентрации, мы попытались дать некоторые эмпирические уравнения.

Активность воды в бинарных растворах хлоридов щелочных металлов. Зависимость a_w от концентрации при 25° для бинарных систем представлена на рис. 1. Анализ этих

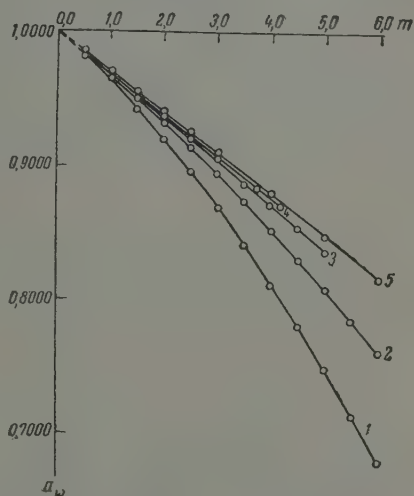


Рис. 1. Зависимость активности воды от моляльной концентрации в бинарных растворах щелочных хлоридов при 25°: 1 — $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{RbCl} - \text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$

кривых показал, что все они отвечают уравнениям типа:

$$a_w = A - Bm - Cm^2, \quad (1)$$

где m — моляльность раствора, A, B, C — эмпирические постоянные.

В табл. 1 даны значения коэффициентов A, B, C , пределы применимости и точность уравнений для каждого из растворов*.

Таблица 1

Раствор	A	B · 10 ³	C · 10 ⁴	Предел применимости уравнения $m, \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г H}_2\text{O}}$	Среднее отклонение от экспериментальных значений, a_w
LiCl — H ₂ O	0,9997	32,25	36,67	$0,5 \leq m \leq 5,0$	$3 \cdot 10^{-4}$
NaCl — H ₂ O	0,9995	30,97	15,03	$0,1 \leq m \leq 6,0$	$1 \cdot 10^{-4}$
KCl — H ₂ O	0,9996	30,78	3,95	$1,5 \leq m \leq 5,0$	$1 \cdot 10^{-4}$
RbCl — H ₂ O	0,9990	30,19	3,14	$0,4 \leq m \leq 3,7$	$2 \cdot 10^{-4}$
CsCl — H ₂ O	1,0022	31,11	0	$2 \leq m \leq 6,0$	$3 \cdot 10^{-4}$

Приведенные эмпирические уравнения позволяют легко подсчитать значения a_w при разных концентрациях, необходимые для расчетов. В этом смысле их можно рекомендовать для быстрой обработки данных изопиестических измерений.

Активность воды в трехкомпонентных растворах. a_w и γ_w смешанных растворов с переменным составом, но постоянной общей моляльностью рассчитывались на основе изопиестических данных, взятых из литературы. Расчеты были выполнены в широком диапазоне концентраций для пяти систем: LiCl — NaCl — H₂O, KCl — NaCl — H₂O, CsCl — NaCl — H₂O, LiCl — KCl — H₂O, LiCl — CsCl — H₂O.

В условиях изопиестического равновесия величины активности растворителя двух растворов равны между собой, и, следовательно, a_w в смеси определяется активностью стандартной соли a_R . Как известно [16—18], связь между этими величинами дается несколько преобразованным уравнением Гиббса — Дюгема:

$$-\ln a_w = \frac{4}{55,51} \int_0^{a_R} m_R \frac{dV a_R}{V a_R}, \quad (2)$$

где a_w — активность воды в стандартном растворе, равная активности воды в смеси; a_R — активность соли в стандартном растворе концентрации m_R .

На основе литературного материала [12—15] и коэффициентов активности стандартных солей [17] графическим интегрированием уравнения (2) можно найти a_w . В некоторых случаях оказалось возможным применить более короткий путь расчета [16, 17], используя уравнение:

$$-\frac{55,51}{m^2} \lg \frac{a_w(x)}{a_w(0)} = (\alpha_{12} + \alpha_{21})x^2 - 2\alpha_{21}x, \quad (3)$$

где $m = m_1 + m_2$ — общая моляльность смеси; $x = m_1/m$ — мольная доля 1-го компонента; α_{12}, α_{21} — эмпирические коэффициенты; $a_w(x), a_w(0)$ — соответственно активности воды в смеси и в бинарном растворе 2-й соли с концентрацией m .

Уравнение (3) в термодинамике смесей играет роль критерия применимости правила Харнеда для расчета средних коэффициентов активности электролитов в смесях. Если коэффициенты α_{12} и α_{21} известны, то в отдель-

* Несмотря на то, что нижний предел применимости уравнений во всех пяти случаях отличен от нуля, коэффициент A не потерял своего физического смысла: $A \approx 1,00$ при $m = 0$, что соответствует активности чистой воды.

Активность и коэффициент активности воды в системе $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$
при 25°
(x — доля NaCl)

$m, \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}$	$x = 0,3301$		$x = 0,4833$		$x = 0,6608$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
2,0	0,9242	0,9907	0,9258	0,9924	0,9276	0,9940
2,5	0,9018	0,9830	0,9042	0,9856	0,9071	0,9888
3,0	0,8777	0,9725	0,8810	0,9763	0,8851	0,9810
3,5	0,8519	0,9593	0,8566	0,9646	0,8620	0,9707
4,0	0,8248	0,9436	0,8308	0,9505	0,8379	0,9587
4,5	0,7966	0,9257	0,8042	0,9346	0,8130	0,9448
5,0	0,7678	0,9061	0,7771	0,9171	0,7878	0,9297
6,0	0,7061	0,8586	0,7186	0,8739	0,7330	0,8916

Таблица 3

Активность и коэффициент активности воды в системе $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°
(x — доля KCl)

$m, \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}$	$x = 0,1995$		$x = 0,3306$		$x = 0,5038$		$x = 0,6757$		$x = 0,7958$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
2,0	0,9329	1,0001	0,9337	1,0010	0,9346	1,0020	0,9353	1,0027	0,9358	1,0032
2,5	0,9149	0,9973	0,9161	0,9986	0,9175	1,0004	0,9187	1,0015	0,9194	1,0022
3,0	0,8961	0,9930	0,8978	0,9949	0,9001	0,9974	0,9016	0,9990	0,9023	0,9998
3,5	0,8767	0,9872	0,8793	0,9899	0,8818	0,9930	0,8840	0,9954	0,8853	0,9969
4,0	0,8566	0,9816	0,8597	0,9836	0,8632	0,9876	0,8661	0,9910	0,8678	0,9928
4,5	0,8359	0,9714	0,8398	0,9759	0,8443	0,9812	0,8478	0,9853	0,8499	0,9877
5,0	0,8147	0,9614	0,8195	0,9672	0,8250	0,9736	0,8296	0,9791	0,8323	0,9822

Таблица 4

Активность и коэффициент активности воды в системе $\text{NaCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°
(x — доля CsCl)

$m, \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}$	$x = 0,1335$		$x = 0,2698$		$x = 0,3689$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
0,5	0,9837	1,0014	0,9838	1,0016	0,9839	1,0017
1,0	0,9673	1,0022	0,9678	1,0027	0,9681	1,0030
1,5	0,9506	1,0020	0,9516	1,0031	0,9522	1,0037
2,0	0,9333	1,0005	0,9348	1,0021	0,9358	1,0032
2,5	0,9155	0,9979	0,9178	1,0004	0,9192	1,0020
3,0	0,8969	0,9938	0,9001	0,9973	0,9022	0,9996
3,5	0,8776	0,9883	0,8819	0,9931	0,8846	0,9961
4,0	0,8577	0,9813	0,8632	0,9876	0,8667	0,9916
5,0	0,8160	0,9629	0,8243	0,9727	0,8295	0,9788
6,0	0,7723	0,9393	0,7836	0,9530	0,7908	0,9618

$m, \frac{\text{моль}}{1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}}$	$x = 0,4989$		$x = 0,6354$		$x = 0,7978$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
0,5	0,9841	1,0018	0,9842	1,0019	0,9843	1,0021
1,0	0,9685	1,0034	0,9688	1,0038	0,9692	1,0041
1,5	0,9529	1,0044	0,9536	1,0052	0,9542	1,0058
2,0	0,9370	1,0045	0,9380	1,0055	0,9389	1,0067
2,5	0,9209	1,0038	0,9223	1,0053	0,9236	1,0068
3,0	0,9045	1,0022	0,9064	1,0043	0,9078	1,0058
3,5	0,8877	0,9996	0,8905	1,0017	0,8924	1,0049
4,0	0,8706	0,9961	0,8738	0,9997	0,8763	1,0026
5,0	0,8354	0,9858	0,8402	0,9915	0,8443	0,9963
6,0	0,7989	0,9716	0,8056	0,9798	0,8114	0,9868

Т а б л и ц а 5

Активность и коэффициент активности воды в системе $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°
(x — доля KCl)

m , моль 1000 г H_2O	$x = 0,3356$		$x = 0,3526$		$x = 0,5210$		$x = 0,6434$		$x = 0,7019$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
2,0	0,9273	0,9941	0,9276	0,9943	0,9304	0,9974	0,9321	0,9992	0,9329	1,0004
2,5	0,9066	0,9882	0,9070	0,9887	0,9111	0,9931	0,9138	0,9961	0,9149	0,9973
3,0	0,8848	0,9804	0,8855	0,9812	0,8914	0,9877	0,8950	0,9917	0,8915	0,9934
3,5	0,8616	0,9703	0,8625	0,9713	0,8707	0,9805	0,8757	0,9861	0,8779	0,9886
4,0	0,8375	0,9582	0,8386	0,9595	0,8492	0,9716	0,8557	0,9791	0,8587	0,9825
4,5	0,8127	0,9444	0,8142	0,9462	0,8274	0,9616	0,8358	0,9713	0,8396	0,9757
5,0	0,7866	0,9283	0,7884	0,9304	0,8045	0,9494	0,8146	0,9613	0,8189	0,9664

Т а б л и ц а 6

Активность и коэффициент активности воды в системе $\text{LiCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°
(x — доля CsCl)

m , моль 1000 г H_2O	$x = 0,3029$		$x = 0,4515$		$x = 0,5578$		$x = 0,7034$		$x = 0,8146$	
	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w	a_w	γ_w
2,0	0,9299	0,9969	0,9330	1,0002	0,9347	1,0020	0,9367	1,0042	0,9329	1,0054
2,5	0,9104	0,9924	0,9153	0,9977	0,9180	1,0007	0,9214	1,0044	0,9230	1,0061
3,0	0,8898	0,9859	0,8968	0,9937	0,9006	0,9979	0,9052	1,0030	0,9073	1,0053
3,5	0,8682	0,9788	0,8777	0,9884	0,8827	0,9940	0,8886	1,0007	0,8915	1,0039
4,0	0,8457	0,9676	0,8580	0,9817	0,8644	0,9890	0,8717	0,9974	0,8751	1,0013
5,0	0,7989	0,9428	0,8171	0,9642	0,8267	0,9756	0,8371	0,9878	0,8422	0,9938
6,0	0,7500	0,9122	0,7744	0,9419	0,7881	0,9585	0,8020	0,9754	0,8095	0,9846

ных случаях представлялось возможным рассчитать a_w . Необходимая точность уравнения (3) подтверждалась контрольными вычислениями по основному уравнению (2). Результаты расчетов приведены в табл. 2—6.

Обсуждение результатов

Как было показано [5, 6], характер зависимости $\gamma_w = f(m)$ для бинарных растворов щелочных и щелочноземельных хлоридов определяется прежде всего размерами и зарядом катионов. При этом у гидратирующихся катионов (Li^+ , Na^+) в значительной области концентраций $\gamma_w < 1$; а у катионов с отрицательной гидратацией (K^+ , Rb^+ , Cs^+) $\gamma_w > 1$. В том случае, когда различные влияния на молекулы воды компенсируются, кривая $\gamma_w = f(m)$ пересекает ось абсцисс при $\gamma_w = 1$. Это отвечает «изоактивной концентрации» — такому состоянию, когда коэффициент активности воды в растворе равен γ_w чистой воды. Изоактивные точки (i) бинарных растворов MeCl и MeCl_2 обнаруживают прямолинейность от обратной величины поляризующей силы катионов r^2/e .

Рассмотрение зависимости $\gamma_w = f(m)$ для смешанных растворов $\text{MeCl} - \text{Me}'\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) показало, что если раствор состоит из хлоридов гидратирующихся катионов (система $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$), то в основном $\gamma_w < 1$. Другие системы, содержащие различные по гидратационному воздействию катионы, обнаруживают в той или иной степени явление компенсации противоположных эффектов гидратации, определяемое соотношением этих солей.

Таблица 7
Изоактивные концентрации смешанных растворов хлоридов и обратные величины поляризующей силы катионов при 25°

Система	x	Изоактивная точка i	Обратная величина поляризующей силы $r_{\text{пр}}^2/e$	Система	x	Изоактивная точка i	Обратная величина поляризующей силы $r_{\text{пр}}^2/e$
LiCl — NaCl — H ₂ O x — доля NaCl в смеси	0,3301	1,0*	0,72	CsCl — NaCl — H ₂ O x — доля CsCl в смеси	0,4335	2,1	1,14
	0,4833	1,2*	0,77		0,2698	2,6	1,34
	0,6608	1,4*	0,83		0,3689	2,9	1,51
KCl — NaCl — H ₂ O x — доля KCl в смеси	0,4955	2,0	1,10	LiCl — CsCl — H ₂ O x — доля CsCl в смеси	0,4989	3,4	1,74
	0,3306	2,2	1,21		0,6354	3,9	1,96
	0,5038	2,6	1,34		0,7978	4,4	2,31
	0,6757	2,8	1,48		0,3029	1,7*	1,08;
	0,7958	3,0	1,59		0,4515	2,0	1,37
LiCl — KCl — H ₂ O x — доля KCl в смеси	0,3356	4,5*	0,93		0,5578	2,6	1,59
	0,5210	4,8*	1,14		0,7034	3,6	1,93
	0,6434	1,9*	1,28		0,8146	4,1	2,22
	0,7019	2,0	1,34				

* Изоактивные точки определены экстраполяцией по выпрямленным зависимостям $\gamma_w = f(m)$.

Сопоставление изоактивных точек i смесей с зарядами e и радиусами r катионов показало, что функциональную зависимость, предложенную А. Ф. Капустинским и О. Я. Самойловым для бинарных растворов, можно распространить и на смешанные растворы (рис. 3)*

$$i = k \frac{r_{\text{пр}}^2}{e}, \quad (4)$$

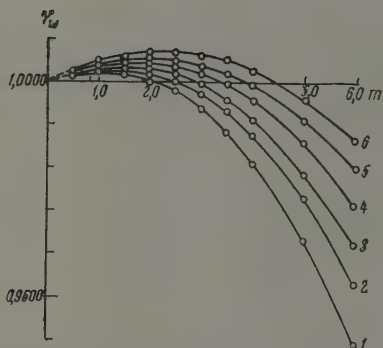


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности воды от общей моляльности m в системе NaCl—CsCl—H₂O (при 25°). Вид кривых $\gamma = f(m)$ для других систем аналогичен: x : 1—0,1335; 2—0,2698; 3—0,3689; 4—0,4989; 5—0,6354; 6—0,7978

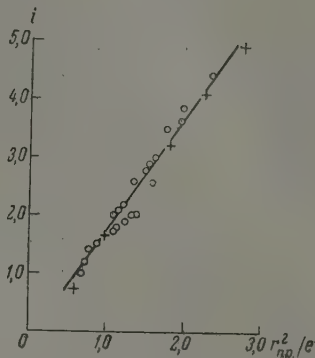


Рис. 3. Зависимость изоактивной концентрации от обратной величины поляризующей силы. Точки, обозначенные крестом, соответствуют граничным значениям $x=0$ и $x=1$, т. е. относятся к бинарным растворам хлоридов щелочных металлов

где $r_{\text{пр}}$ — приведенный радиус, определяемый следующим образом:

$$r_{\text{пр}} = r_1 x + r_2 (1 - x). \quad (5)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы катионов 1-й и 2-й солей; $x = m_1/m$ — доля 1-й соли в смеси. Значения изоактивных точек приведены в табл. 7.

На основании табл. 7 и рис. 3 можно считать, что у систем с общим анионом и одинаковыми поляризующими силами катионов изоактивные концентрации приблизительно равны вне зависимости от типа катионов, образующих смесь. В целом уравнение (4) показывает, что с ростом размеров и уменьшением заряда ионов увеличивается активность воды в растворах электролитов вследствие уменьшения энергии ион-дипольного взаимодействия.

Выражаем благодарность проф. А. Ф. Капустинскому за внимание к настоящей работе.

Выводы

1. Даны эмпирические уравнения для расчета a_w при 25° в бинарных растворах щелочных хлоридов в широком диапазоне концентраций.

2. На основе изопиестических данных рассчитаны ранее отсутствовавшие в литературе величины a_w и γ_w при 25° в системах LiCl—NaCl—H₂O, KCl—NaCl—H₂O, CsCl—NaCl—H₂O, LiCl—KCl—H₂O и LiCl—CsCl—H₂O.

* Некоторый разброс точек на рис. 3 закономерен и говорит о приближенном характере уравнения (4), поскольку последнее не учитывает специфики ионного взаимодействия в смесях.

3. В смешанных растворах хлоридов щелочных металлов в основном подтверждается представление о положительной и отрицательной гидратации.

4. Рассчитаны величины изоактивных концентраций при различных составах смесей. У всех указанных систем изоактивная концентрация является функцией обратной величины поляризующей силы катионов. Исходя из этого, с известной степенью приближения можно считать, что у систем с общим анионом и одинаковыми поляризующими силами катионов изоактивные концентрации равны вне зависимости от типа катионов, образующих смесь.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии, 32, 1648, 1958.
2. D. A. Sinclair, J. Phys. Chem., 37, 495, 1933.
3. R. A. Robinson, D. A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1830, 1934; R. A. Robinson, Trans. Faraday Soc., 35, 1217, 1939; 41, 756, 1945.
4. R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc., 41, 637, 642, 1945.
5. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, Ж. физ. химии, 26, 918, 1952.
6. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 96.
7. Е. И. Ахумов, П. С. Спиро, Ж. физ. химии, 27, 968, 1953; Ж. прикл. химии, 28, 205, 1955; Ж. неорг. химии, 4, 692, 1959.
8. К. П. Мищенко, М. З. Пронина, Ж. общ. химии, 6, 85, 1936.
9. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 26, 203, 1951.
10. К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 26, 1736, 1952; Термодинамика и строение растворов, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 97.
11. К. П. Мищенко, А. М. Пономарева, Ж. физ. химии, 26, 998, 1952; Ж. общ. химии, 26, 1296, 1956.
12. В. В. Оуэн, Т. Ф. Гук, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2273, 1937.
13. R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 6035, 1952; Trans. Faraday Soc., 49, 1147, 1953; Electrochemical Constants Nat. Bur. Standards, Circular 524, 171, 1953.
14. R. A. Robinson, C. K. Lim, Trans. Faraday Soc., 49, 1144, 1953.
15. A. R. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 65, 221, 1943.
16. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., Изд. иностр. лит., 1953, стр. 353, 432.
17. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, London, 1955, 175, 421.
18. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд-во ХГУ, 1959, стр. 102.

ACTIVITY OF WATER IN THREE-COMPONENT SOLUTIONS OF THE CHLORIDES OF ALKALI METALS

M. S. Stakhanova and V. A. Vasilev (Moscow)

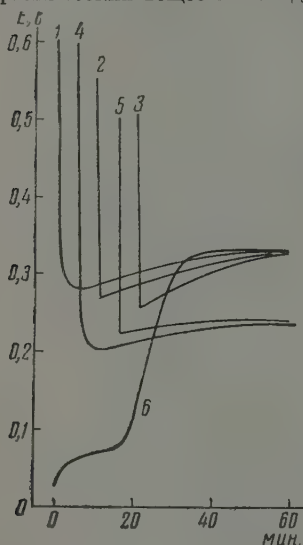
Summary

Data have been produced on the activities (a_w) and activity coefficients (γ_w) of water in mixed solutions of alkali metal chlorides at 25°, as well as empirical formulas for calculating a_w in binary solutions of these salts. Based on an analysis of the relation $\gamma_w = f(m)$ it has been shown that the positive and negative hydration hypothesis is in general confirmed for ternary systems. Calculation of iso-active concentrations (i) and their comparison with the reciprocal values of the polarizing force of the cations (r^2/e) has shown that the $i-r^2/e$ dependence found earlier by Kapustinskiĭ and Samoilov for binary solutions holds to a first approximation for the mixed solutions.

О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

А. В. Шашкина и И. И. Кулакова

В работе А. И. Шлыгина [1] показано, что величину адсорбции органического компонента в жидкой фазе можно определить по электровосстановлению вещества, находящегося лишь в адсорбционном слое электрода. Мы использовали метод [1] для определения величины адсорбции ряда органических веществ в жидкой фазе на Pd-электроде [2—5]. Однако результаты этих исследований не оправдались. Поэтому покажем, что применение этого метода возможно лишь в отдельных случаях.



Поведение органического вещества в области двойного слоя Pd-электрода. Исследуемое вещество вводилось на дегазированную поверхность электрода при потенциалах 0,5—0,6 в. Изменение потенциала электрода, наблюдаемое при введении в электролит аллилового спирта, изображено на рис. 1, из которого видно, что введение аллилового спирта в электролит характеризуется резким скачком потен-

Рис. 1. Поведение аллилового спирта в области двойного слоя Pd-электрода: 1, 2, 3—в 0,1 N H_2SO_4 ; 4, 5 — в 0,1 N KOH; 6 — взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом в 0,1 N H_2SO_4

циала электрода в катодную сторону, а затем наблюдается сравнительно медленное изменение его в анодную сторону до постоянного значения 0,33 в в растворе 0,1 N H_2SO_4 и 0,24 в в растворе 0,1 N KOH. Величина первоначального скачка зависит от потенциала электрода, при котором вводится спирт, и от состава электролита. Например, в кислой среде введение аллилового спирта при потенциале 0,6 в характеризуется скачком потенциала 0,290 в, а введение при потенциале 0,5 в — скачком 0,245 в. В щелочной среде величина скачка в катодную сторону больше и также зависит от потенциала электрода, при котором вводится аллиловый спирт. При введении в электролит аллилкарбинола (рис. 2, кривые 1, 2) поведение электрода характеризуется еще большим скачком потенциала в катодную сторону, после чего в кислой среде происходит изменение потенциала сначала в анодную сторону, а затем в катодную до постоянного значения 0,27 в. В щелочной среде после скачка в отрицательную сторону наблюдается сначала изменение потенциала в том же направлении, а затем в анодную сторону до постоянного значения 0,25 в.

У акролеина (рис. 2, кривые 4, 5) после первоначального скачка в катодную сторону наблюдается изменение потенциала в анодную сторону до постоянного значения 0,36 в в кислой среде и 0,34 в — в щелочной. Введение в электролит метакриловой кислоты (рис. 3, кривые 1, 2) и хлористого аллила (рис. 3, кривая 4) также характеризуется скачком.

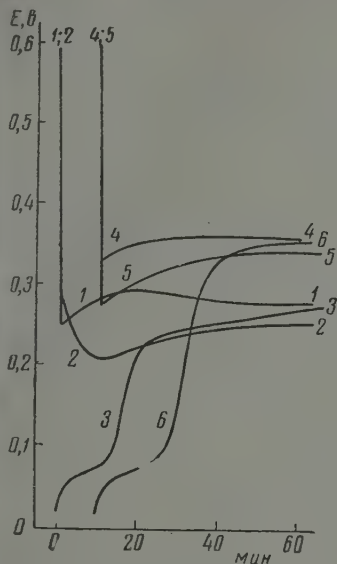


Рис. 2

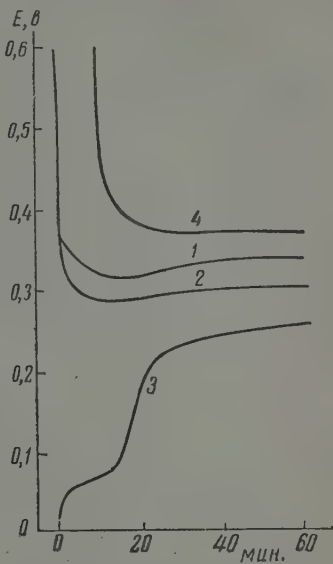


Рис. 3

Рис. 2. Поведение аллилкарбинола в области двойного слоя Pd-электрода: 1 — в 0,1 N H_2SO_4 ; 2 — в 0,1 N KOH; 3 — взаимодействие аллилкарбинола с сорбированным водородом в 0,1 N H_2SO_4 . Поведение акролеина в области двойного слоя Pd-электрода: 4 — в 0,1 N H_2SO_4 ; 5 — в 0,1 N KOH; 6 — взаимодействие акролеина с сорбированным водородом в 0,1 N H_2SO_4 .

Рис. 3. Поведение метакриловой кислоты в области двойного слоя Pd-электрода: 1 — в 0,1 N H_2SO_4 ; 2 — в 0,1 N KOH; 3 — взаимодействие метакриловой кислоты с сорбированным водородом в 0,1 N H_2SO_4 ; 4 — поведение хлористого аллила в области двойного слоя Pd-электрода в 0,1 N H_2SO_4 .

потенциала в отрицательную сторону. Для сравнения были проведены опыты по введению в область двойного слоя Pd-электрода предельных спиртов — метилового и этилового. И в этих случаях первоначально наблюдался скачок потенциала в отрицательную сторону, а затем — изменение потенциала в анодную сторону до постоянного значения. Была проведена серия опытов по введению акролеина, аллилового спирта, аллилкарбинола и метакриловой кислоты в область двойного слоя Pd-электрода, предварительно последовательно отравляемого ртутью и мышьяком (методика отравления описана в [2, 3]) — во всех случаях в кислой среде первоначально наблюдался скачок потенциала в катодную сторону, а затем происходило изменение потенциала в анодную сторону. Влияние отравителя выразилось в изменении величины скачка и конечного значения потенциала.

У нитрометана [2] был отмечен скачок в анодную сторону, а затем наблюдалось изменение потенциала в катодную сторону. Подобные скачки потенциалов наблюдались и на Pt-электроде [6, 7].

Для спиртов скачки потенциала в отрицательную сторону нельзя объяснить ориентацией молекул и изменением емкости двойного электрического слоя при адсорбции их в кислой среде, потому что на положительно заряженной поверхности электрода эти эффекты должны давать

отклонении потенциала в анодную сторону, так как из электрокапиллярных исследований известно, что спирты адсорбируются на ртути положительным концом диполя, т. е. при адсорбции дают смещение точки нулевого заряда ртути в анодную сторону.

По видимому, у алилилового спирта, аллилкарбинола, акролеина, метакриловой кислоты, хлористого аллила, метилового и этилового спиртов, нитрометана в области двойного слоя Pd-электрода наблюдается явление электронного взаимодействия между электродом и органическим веществом. Попытаемся выяснить причину этого взаимодействия.

Если молекулы вещества, способные поляризоваться, поместить в электрическое поле, то электронное равновесие в молекулах нарушается и электронные облака этих молекул смещаются относительно положительных зарядов. Степень и направление поляризации молекул зависят от силы поля, поляризуемости молекул и их сродства к электронам. Подобные явления имеют место на поверхности металлов. Работа выхода электронов для разных металлов различна, так как потенциальная энергия электронов зависит от природы катионов, образующих кристаллическую решетку металла. В области двойного слоя Pd- или Pt-электрода в кислой среде при потенциалах 0,5 — 0,6 с металла заряжен положительно. Работа выхода электрона из металла может быть выражена уравнением

$1 - e\phi$, где e — заряд электрона, а ϕ — разность потенциалов на границе электрод — раствор. Величина ϕ является мерой сродства электрода к электрону. При адсорбции на металле поляризующихся молекул ϕ меняется на величину $\Delta\phi$. При этом, если преобладает сродство металла к электрону, то при достаточно большой электронной поляризуемости адсорбирующихся молекул $\Delta\phi$ будет отрицательной величиной, т. е. электроны будут смещаться к металлу. Наоборот, если сродство к электрону будет больше у молекулы, то $\Delta\phi$ будет положительно, т. е. в этом случае электроны металла смещаются по направлению к адсорбированной молекуле. Для электронного взаимодействия возможны три случая: 1) электронная оболочка адсорбирующейся молекулы является полностью завершенной (например, N_2), молекула не обладает сродством к электрону и ее поляризуемость мала; 2) адсорбирующаяся молекула обладает большим сродством к электрону, чем поверхность металла; 3) сродство поверхности металла к электрону велико по сравнению со сродством электрона к молекуле, электронная оболочка которой или смещается, или имеет асимметрическое строение. Электроны молекулы тогда становятся частью электронного газа поверхности металла. Между этими предельными случаями возможны промежуточные состояния: одни и те же молекулы могут отдавать электроны металлу с высокой работой выхода электрона или получать электроны от металла с низкой работой выхода электрона.

Скачкообразное изменение потенциала Pd-электрода в катодную сторону при введении в двойной слой спиртов, акролеина, метакриловой кислоты и хлористого аллила показывает, что работа выхода электрона с металла больше, чем работа отрыва электрона от этих молекул. Поэтому при их адсорбции первоначально происходит переход электронов от молекулы к электроду. Наоборот, у нитрометана работа отрыва электрона от молекулы больше работы выхода электронов от металла — в этом случае сначала происходит переход электронов от электрода к молекуле. Сравнение величины скачка потенциала показывает, что в щелочной среде у алилилового спирта, аллилкарбинола и акролеина имеется наличие эффекта электронного взаимодействия с эффектом, обусловленным ориентацией молекул, а у метакриловой кислоты скачок потенциала в щелочной среде меньше. Следовательно, ее электронное взаимодействие выражено в меньшей степени. Характерно, что у всех этих веществ, кроме хлористого аллила, после первоначального скачка наблюдается в большей или меньшей степени изменение потенциала в обратном направлении. Это, по-видимому, обусловлено обратным электронным переходом или

переориентацией молекул, или обеими причинами, вместе взятыми. Но во всех случаях конечное значение потенциала характеризует равновесное электронное состояние электрода и вещества в данной среде.

Взаимодействие органического компонента с сорбированным водородом на Pd-электроде. Для выяснения природы конечного значения потенциала важно было проследить, как меняется потенциал электрода, если вводить органическое вещество в раствор с Pd-электродом, предварительно насыщенным водородом, т. е. в том случае, когда электронное состояние характеризуется меньшим скачком потенциала на границе электрод — раствор. Поэтому была проведена серия опытов по изучению взаимодействия аллилового спирта, аллилкарбинола, акролеина, метакриловой кислоты и хлористого аллила — веществ, молекулы которых имеют одну двойную связь и разные функциональные группы, с Pd-электродом, насыщенным водородом до потенциала обратимого водородного электрода. По существу в этом случае изучался процесс восстановления вещества сорбированным водородом. Восстановление каждого вещества изучалось на отдельном электроде с заранее определенной сорбционной способностью его к водороду (по кривым зарядки). В электролит вводилось 0,2 мл исследуемого вещества и по изменению потенциала электрода во времени изучалось восстановление в 0,1 *N* H₂SO₄ и 0,1 *N* KOH. При введении в кислый электролит аллилового спирта, аллилкарбинола, акролеина и метакриловой кислоты сначала наблюдалось быстрое изменение потенциала до 0,06 — 0,065 в, затем медленное изменение в области 0,06 — 0,08 в, после чего проходило быстрое смещение потенциала в анодную сторону до постоянного значения: 0,36 в — у акролеина (рис. 2, кривая б), 0,33 в — у аллилового спирта (рис. 1, кривая б), 0,27 в — у аллилкарбинола (рис. 2, кривая з) и 0,25 в — у метакриловой кислоты (рис. 3, кривая з). Области изменения потенциала обусловлены взаимодействием вещества с адсорбированным водородом с небольшой энергией связи, абсорбированным водородом и адсорбированным водородом с повышенной энергией связи. У аллилового спирта, аллилкарбинола и акролеина конечное значение потенциала совпадает с потенциалом, устанавливающимся при адсорбции в области двойного слоя. Следовательно, для этих веществ значения 0,33 в, 0,27 в, 0,36 в являются окислительно-восстановительными потенциалами в 0,1 *N* H₂SO₄.

При введении аллилового спирта и аллилкарбинола в кислый раствор с Pd-электродом, насыщенным водородом, сразу же наблюдалось выделение газообразного водорода с пониженной энергией связи [2, 4]. Это весьма важное явление, указывающее, что адсорбция этих веществ на Pd-электроде протекает с большой скоростью, и не весь водород является активным при их восстановлении. При введении хлористого аллила в 0,1 *N* H₂SO₄ на Pd-электрод, насыщенный водородом, также сразу наблюдалось выделение газообразного водорода. При этом потенциал электрода сначала линейно изменялся до 0,1 в, а затем быстро смещался в область двойного слоя. Измерение объема выделившегося газа показало, что хлористый аллил полностью вытеснил водород с Pd-электрода, не вступая в реакцию восстановления.

В щелочной среде скорость восстановления аллилового спирта, аллилкарбинола и метакриловой кислоты сорбированным водородом мала и лимитируется скоростью диффузии $H_{\text{абс}} > H_{\text{адс}}$ [2, 4, 5]. Лишь спустя несколько часов после начала опыта потенциал электрода достигает постоянного значения 0,24 в — у аллилового спирта, 0,25 в — у аллилкарбинола и 0,33 в — у метакриловой кислоты. У аллилового спирта и аллилкарбинола значения потенциалов после взаимодействия с сорбированным водородом в щелочной среде также совпадают с конечными значениями потенциалов, устанавливающимися при их адсорбции. Следовательно, 0,24 и 0,25 в являются окислительно-восстановительными потенциалами аллилового спирта и аллилкарбинола в 0,1 *N* KOH.

Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов аллилового спирта, аллилкарбинола и акролеина в кислой среде со скачками потенциалов в области двойного слоя Pd-электрода при 0,6 е показывает, что чем положительнее окислительно-восстановительный потенциал, тем меньше скачок, что видно из таблицы.

С этой точки зрения окислительно-восстановительный потенциал является мерой электронного взаимодействия и играет существенную роль в установлении электронного равновесия между молекулами вещества и электродом.

Определение величины адсорбции органического вещества. Определение величины адсорбции аллилового спирта, аллилкарбинола, акролеина и метакриловой кислоты проводилось по методике, указанной выше. Для сравнения снималась кривая катодного заряжения электрода с хлористым аллилом, находящимся лишь в адсорбционном слое. Для каждого вещества применялся отдельный электрод

Вещество	Окислительно-восстановительный потенциал, е	Скачок потенциала, е
Акролеин	0,360	0,225
Аллиловый спирт	0,330	0,290
Аллилкарбинол	0,270	0,360

с заранее определенной величиной истинной поверхности и контрольной кривой заряжения при $I = \text{const}$. Результаты опытов представлены на рис. 4. По разности времени кривых заряжения определялось количество электричества, затрачиваемого на выделение водорода, идущего на восстановление, а по нему — величина адсорбции вещества. Расчеты показали, что в кислой среде адсорбируется более 50 молекулярных слоев акролеина, до 3,5 слоев метакриловой кислоты (если для определения величины истинной поверхности электрода использовать емкость 1 см^2 гладкой платины, равную по [8] $36 \mu\text{F}/\text{см}^2$ в растворе $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$). У хло-

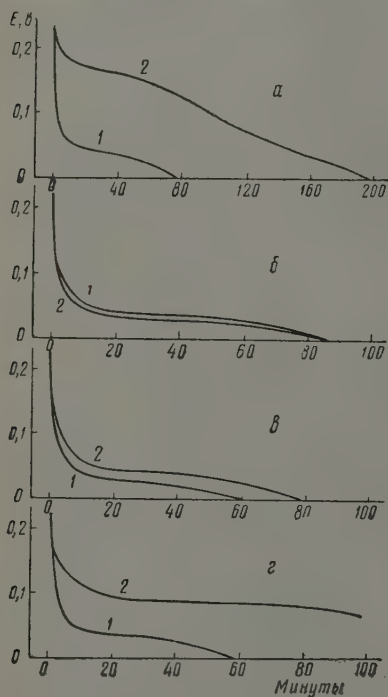


Рис. 4. Электровосстановление органического вещества, находящегося лишь в адсорбционном слое электрода: 1 — кривые заряжения чистого электрода; 2 — кривые заряжения электрода с адсорбированным веществом ($I = 5 \text{ ма}$); а — акролеин; б — хлористый аллил; в — метакриловая кислота; г — аллилкарбинол

ристого аллила кривая заряжения чистого электрода и электрода, содержащего адсорбированное вещество, совпали по времени. Создалось впечатление, что хлористый аллил не адсорбируется. Но определения емкости чистого электрода и электрода в растворе, содержащем хлористый аллил, показали, что в последнем случае емкость Pd-электрода в области двойного слоя уменьшилась почти вдвое. Совпадение кривых заряжения по времени у хлористого аллила, очевидно, обусловлено тем, что, находясь лишь в адсорбционном слое Pd-электрода, он не мешает при катодной

поляризации водороду насыщать электрод и адсорбироваться на других центрах поверхности. Заметим, что влияние хлористого аллила в этом случае выражается в уменьшении энергии связи адсорбированного водорода, что видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4.

Для аллилового спирта и аллилкарбинола также не удалось определить величину адсорбции, поскольку при катодной поляризации Pd-электрода, имеющего на поверхности эти вещества, в области до перенапряжения водорода (у аллилового спирта — при 0,065 в, а у аллилкарбинола — при 0,09 в) начинается выделение газообразного водорода, и потенциал электрода практически не меняется. Оба эти вещества, когда находятся в адсорбционном слое Pd-электрода, мешают насыщению его водородом, вытесняя адсорбированный водород с небольшой энергией связи. Это явление уже говорит о том, что они имеют большую величину адсорбции.

Мы считаем, что для метакриловой кислоты и, особенно, для акролеина получены завышенные величины адсорбции, так как в жидкой фазе на электроде, имеющем двойной электрический слой, вряд ли возможна полимолекулярная адсорбция. Завышенная величина адсорбции у метакриловой кислоты обусловлена тем, что в процессе ее электровосстановления при потенциалах 0,025 — 0 в появляется адсорбированный водород с малой энергией связи, который нереакционноспособен [5]. Возможно, и продукты реакции восстановления ее более прочно связаны с поверхностью Pd-электрода, что внесло неопределяемые ошибки в расчет тока, идущего на электровосстановление метакриловой кислоты. Чрезвычайно завышенная величина адсорбции акролеина обусловлена теми же причинами, что и у метакриловой кислоты, и полимеризацией его и продуктов восстановления на поверхности Pd-электрода.

Изложенные результаты показывают, что нельзя получить точную величину адсорбции, если исследуемое вещество неактивно к водороду, имеющему пониженную энергию связи, если продукты реакции прочно адсорбируются на поверхности электрода, и если вещество и продукты его восстановления полимеризуются. Сам по себе этот метод ограничен еще и тем, что при его использовании возможно определение величины адсорбции лишь тех веществ, которые способны восстанавливаться в области до обратимого водородного потенциала. Однако многие вещества в этой области не восстанавливаются, а в области перенапряжения их электровосстановление сопровождается выделением газообразного водорода, что вносит ошибки в расчеты тока. Например, коричный альдегид хорошо адсорбируется на Pd-электроде, а определить величину его адсорбции не удалось, так как он восстанавливается в зоне перенапряжения. Необходимо отметить, что хотя и можно определить величину адсорбции какого-либо вещества при помощи этого метода, но если его поведение в области двойного слоя электрода характеризуется электронным взаимодействием, то нельзя строить кинетическую кривую адсорбции этого вещества по пропорциональности между потенциалом и количеством адсорбирующихся молекул, поскольку электронное взаимодействие, характеризующееся переходом электронов, непропорционально резко меняет потенциал электрода, и чаще всего после этого наблюдается изменение потенциала электрода в обратном направлении.

Выводы

1. При введении ряда органических веществ в область двойного слоя Pd-электрода наблюдается скачкообразное изменение потенциала, которое обусловлено электронным взаимодействием между электродом и молекулами вещества.
2. На величину скачка потенциала оказывают влияние среда и потенциал электрода, при котором вводится исследуемое вещество.

3. Для аллилового спирта, аллилкарбинола и акролеина потенциал, устанавливающийся при их адсорбции на Pd-электрод, является окислительно-восстановительным.

4. На примерах взаимодействия аллилового спирта, аллилкарбинола и хлористого аллила с сорбированным водородом на Pd-электрод в кислой среде показано, что скорость адсорбции их большая. Это дает основание для вывода, что электронное взаимодействие протекает во время адсорбции, и нет основания для вывода, что электронный переход совершается по туннельному механизму [6, 7].

5. Определение величины адсорбции по методике А. И. Шлыгина возможно лишь в отдельных случаях: исследуемое вещество восстанавливается в области до перенапряжения водорода, при электровосстановлении его должен быть активным адсорбированный водород с пониженной энергией связи, продукты реакции должны легко уходить с поверхности электрода, процесс электровосстановления не осложняется полимеризацией или другими процессами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
кафедра физ. химии, лаборатория кинетики и катализа

Поступила
16. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Тр. совещания по электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
2. А. В. Шашкина, Вестн. Моск. ун-та, 5, 135, 1958; 1, 121, 1959; 3, 135, 1959.
3. А. В. Шашкина и И. И. Кулакова, Ж. физ. химии, 35, 793, 1961.
4. И. И. Кулакова и А. В. Шашкина, Ж. физ. химии, 35, 1031, 1961.
5. И. И. Кулакова и А. В. Шашкина, Ж. физ. химии, 35, 1198, 1961.
6. Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 31, 2428, 1957.
7. Г. А. Мартинюки и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 32, 164, 1958.
8. Б. В. Эршлер, Acta Physicochim. URSS, 7, 327, 1937.

CONCERNING THE METHOD FOR DETERMINING ADSORPTION OF AN ORGANIC COMPONENT IN THE LIQUID PHASE

A. V. Shashkina and I. I. Kulakova (Moscow)

Summary

On the introduction of allyl alcohol, allyl carbinol, acrolein, methacrylic acid, allyl chloride and nitromethane in the double layer of a Pd electrode in acid and alkali media electronic interaction is observed between the molecules of the substance and the electrode. An explanation of this phenomenon has been given. It has been shown that determination of the degree of adsorption according to Shlygin's method is permissible only in particular cases; namely, when the substance is reduced in the region below the hydrogen overvoltage, hydrogen of lowered bond energy must be active in the electroreduction process, the reduction products must easily pass away from the electrode surface and the reduction must not be complicated by polymerization of other processes.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Резницкий

Несмотря на быстрое накопление термодинамических данных о неорганических соединениях, продолжается изыскание методов приближенной оценки теплот образования [1—3]. Представляется полезным установление связи между теплотой образования соединения и каким-либо свойством элемента, входящего в это соединение, при условии точной измеримости этого свойства. Подобная функциональная зависимость может быть использована для оценки теплот образования неизученных соединений.

Полинг [4] предложил оценивать теплоты образования соединений из простых веществ, основываясь на значениях электроотрицательности, зависящих от первых ионизационных потенциалов, а последние изменяются антибатно относительно электродных потенциалов элементов в водных растворах [5]. Поэтому представляется целесообразным установить зависимость между теплотами образования соединений ΔH и нормальными электродными потенциалами элементов, входящих в соединение в виде катионов, поскольку электродные потенциалы для многих элементов известны с точностью, превосходящей степень точности при оценке электроотрицательности.

Идея Полинга о связи термохимических характеристик с величинами электроотрицательностей получила развитие главным образом в работах американских авторов [3, 6, 7]. Клиффорд [6, 7] применил подобный метод при оценке электроотрицательностей групп и радикалов и при вычислении по значениям электроотрицательности произведений растворимости трудно растворимых соединений.

Бильц [8] установил зависимость между разностью электродных потенциалов элементов в бинарных соединениях и теплотой образования бинарных интерметаллических соединений. Однако это соотношение выполняется неточно, так как в бинарных соединениях ярко проявляется влияние типа связи на теплоту образования. Кубашевский и Эванс, отмечая прямую зависимость ΔH от электродного потенциала E элемента, входящего в соединение в виде катиона, для галогенидов, окислов и сульфидов, оценивают среднюю ошибку в определении ΔH в ± 10 ккал/моль для близких по свойствам катионов. Однако эта ошибка становится значительно больше, если сравнивать соединения, в которых электронная структура и радиусы катионов сильно отличаются друг от друга [9].

Тамман указал, что прямая зависимость

$$-\Delta H = A - BE \quad (1)$$

лучше всего выполняется при вычислении ΔH разбавленных растворов. На основании имевшихся в его распоряжении данных Тамман вычислил среднюю величину углового коэффициента B в уравнении (1) для водных растворов различных солей: $B = -24,2$ ккал/е [10].

Н. Бирюков [5, 11] установил прямую зависимость между тепловым эффектом восстановления окисла или гидроокиси металла атомарным водородом и E металла. Из данных Н. Бирюкова явствует, что имеется прямая зависимость между ΔZ или ΔH и E для реакции



Следует отметить, что рассмотренный им случай является по существу частным, по крайней мере, с термодинамической точки зрения. Можно рассматривать не только изменение термодинамических функций в процессе восстановления окисла, но и в любом другом аналогичном процессе, например при восстановлении металла из его соли. При этом необязательно прибегать к атомарному водороду, а можно ввести в уравнение реакции (она может быть и гипотетической) H_2 в стандартном состоянии и тем самым рассматривать теплоты восстановления в стандартных условиях. Кажется очевидным, что не только ΔH восстановления в стандартных условиях будет зависеть от E катиона, но и теплота образования соединения ΔH_{298} будет зависеть от нормального электродного потенциала E катиона в функции того же вида, как это было показано на бинарных соединениях Бильцем.

Можно ожидать, опираясь на работу Таммана, что подобная зависимость будет удовлетворительно выполняться для теплот образования неорганических соединений, в которых взаимное поляризующее действие катиона и аниона невелико по сравнению с поляризационными эффектами в бинарных соединениях. Этот вывод вытекает из того факта, что теплота образования бесконечно разбавленных растворов неорганических соединений хорошо отвечает функции вида (1). В таком растворе наблюдается исчезающее малое взаимодействие между единообразно гидратированными анионами и катионами, имеющими, согласно современным представлениям о природе водных растворов, координационное число 4 [12, 13]. Это приводит к известному выравниванию термохимических характеристик водных растворов солей с общим ионом в том смысле, что теплота образования бесконечно разбавленного раствора соли определяется в первом приближении термохимической характеристикой катиона, т. е. его электродным потенциалом. Поскольку предполагаем, что в рассматриваемых соединениях, для которых мы ищем связь между ΔH и E , осуществляется по аналогии с водными растворами связь анион — катион с постоянной долей ионной связи при любых катионах с данным анионом, то естественно предполагать, что такая зависимость будет проявляться далеко не во всех типах неорганических соединений.

С этой точки зрения был рассмотрен материал по теплотам образования неорганических соединений различных классов. Во всех классах соединений существует прямая зависимость ΔH_{298} от E . Рассмотрение конкретных примеров этой зависимости составляет предмет настоящей статьи.

Стандартные теплоты и изобарно-изотермические потенциалы образования заимствованы из [14]. Теплоты образования селенатов в основном заимствованы из работ А. Ф. Капустинского с сотрудниками [16—19]. Значения E для элементов в различных валентных состояниях взяты по [21, 22].

Методом наименьших квадратов были определены коэффициенты A и B в уравнении зависимости ΔH_{298} соединения из простых веществ от нормального электродного потенциала элемента E , входящего в соединение в виде катиона:

$$-\Delta H_{298} = A - BE. \quad (3)$$

Следуя Яцимирскому [20], разобьем рассматриваемые соединения на два класса в зависимости от склонности образования анионами ковалентных связей с катионами в кристаллической решетке. По Яцимирскому, сложные многоатомные ионы, содержащие O^{2-} или F^- , являются наименее склонными к образованию ковалентных связей с катионами, а следовательно, и мало деформируемыми в целом и трудно поляризуемыми анионами. К ним относятся PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , NO_3^- , $CH_3CO_2^-$, CHO_2^- , SiO_4^{4-} , NO_2^- . Элементарные анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , O^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} обладают значительно большей поляризуемостью и деформируемостью. К этой же группе примыкают OH^- и CN^- , являющиеся диполями. На основании вышесказанного следует ожидать, что наибольшее постоянство в типе химической связи будет в рядах соединений, образованных катионами с анионами первой группы. Рассмотрим сначала зависимость ΔH_{298} от E в этих соединениях. В табл. 1 сведены значения коэффициентов уравнения (3) для этих соединений. Коэффициент A имеет простой физический смысл, он соответствует теплоте образования кислоты. Коэффициент B в обсуждаемой группе примерно постоянен и равен в среднем $-21,8 \pm 1,1$ ккал/в. Это значение практически совпадает со значением, полученным Тамманом для водных растворов солей. Примерное постоянство коэффициента B является выражением известного правила постоянной разности теплот образования растворов солей двух катионов с одними и теми же анионами [15].

Из рассмотренного материала можно сделать вывод, подтверждающий исходное положение о том, что в первой группе соединений определяющее влияние на теплоту образования соединения из простых веществ оказывает лишь способность металла к отдаче электронов и превращению в ион, поляризующие свойства которого отражаются на теплоте образования

Таблица 1

Значения коэффициентов *A* и *B* для расчета теплоты образования (в ккал/эке) соединений с трудно деформируемыми анионами

Соединения	A	B	Число соединений	Среднее отклонение $\Delta = \frac{\Delta H_{\text{выч}} - \Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{эксп}}}, \%$
Роданиды	-7,09	18,76	5	3,6
Цианаты	38,27	21,55	4	2,1
Нитриты	27,60	21,41	7	1,5
Нитраты	43,51	24,60	18	4,1
Силикаты	129,57	20,56	10	1,6
Карбонаты	79,93	21,00	17	2,4
Формиаты	96,93	22,66	11	0,8
Молибдаты	123,24	21,77	8	2,7
Вольфраматы	135,37	22,47	9	2,8
Хроматы	104,26	21,60	7	1,7
Ортосиликаты	79,44	19,14	7	1,5
Сульфаты	101,47	24,18	29	2,4
Оксалаты	99,87	21,86	7	1,4
Ацетаты	114,31	21,17	13	2,0
Хлораты	24,24	23,28	5	1,5
Фторосиликаты	278,67	21,31	5	0,8
Ортофосфаты	103,63	21,10	9	2,0
Селенаты	68,37	22,65	9	3,1
Фториды	70,28	23,59	28	5,5

соединений примерно одинаковым образом в данном ряду, независимо от природы катиона. В первой группе соединений отклонения $\Delta H_{298 \text{ выч}}$ от $\Delta H_{298 \text{ эксп}}$ лежат в пределах 1—4% для большинства соединений, исключение составляют лишь фториды, так как в случае образования солей с объемистыми катионами ион фтора оказывает поляризующее действие на катион, что приводит к большему разнообразию типа связи во фторидах.

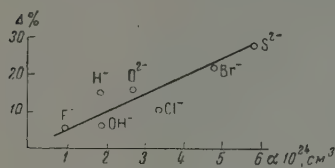
Перейдем к рассмотрению зависимости ΔH_{298} от *E* для соединений со второй группой анионов, характеризующихся большей деформируемостью в поле катиона. Можно ожидать, что у соединений с легко поляризуемыми анионами будет наблюдаться тенденция к значительным отклонениям от простой зависимости типа (3) с увеличением поляризуемости аниона и, следовательно, с увеличением доли гомеополярной связи в молекуле.

Таблица 2

Значения коэффициентов *A* и *B* для расчета теплоты образования (в ккал/эке) соединений с легко поляризуемыми анионами

Соединения	A	B	Число соединений	Среднее отклонение $\Delta = \frac{\Delta H_{\text{выч}} - \Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{эксп}}}, \%$
Фториды	70,28	23,59	28	5,5
Гидриды		6,65	7	15
Гидраты	64,45	17,81	26	6,7
Цианиды	-20,83	15,66	10	5,6
Хлориды	38,75	20,31	24	11
Сульфиды	11,39	12,85	19	28
Окислы	29,33	15,34	24	16

Правильность предположения об отклонениях от прямой зависимости типа (3) в уравнениях для второй группы соединений иллюстрируется табл. 2, согласно которой значения $\Delta(\%)$ значительно превосходят $\Delta(\%)$, приведенные в табл. 1. Для соединений с легко поляризуемыми анионами ошибка в определении ΔH_{298} по зависимости того же вида, что и для сложных многоатомных анионов, слишком велика, чтобы можно было ею пользоваться для оценки теплоты образования соединений. Особенно наглядно влияние поляризации проявляется в случае водородных соединений,



Зависимость среднего отклонения $\Delta\%$ от коэффициента поляризации α аниона

На рисунке представлена зависимость среднего отклонения $\Delta(\%)$ от коэффициента поляризации α аниона [23]. На рисунке заметна тенденция роста Δ с увеличением поляризуемости аниона.

так как теплота образования кислот, рассчитанная по формулам для второй группы анионов, намного отличается от $\Delta H_{\text{эксп}}$. В то же время для кислот в первой группе соединений теплоты образования, оцененные по уравнению (3), совпадают с $\Delta H_{\text{эксп}}$ в пределах 1—4%.

Фториды включены во вторую группу соединений так же, как и в первую группу; их можно рассматривать как пограничные соединения.

Таблица 3

Значения коэффициентов A и B для расчета ΔZ_{298}
в ккал/экв

Соединения	A	B	Число соединений	Среднее отклонение $\Delta = \frac{\Delta H_{\text{выч}} - \Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{эксп}}}, \%$
Силикаты	116,61	21,84	5	0,2
Карбонаты	69,97	22,15	16	1,5
Сульфаты	88,67	23,63	17	2,7

Кажется очевидным, что зависимость, подобная (3), должна оправдываться и для изобарно-изотермических потенциалов образования соединений, поскольку данному ряду соединений соответствует постоянство ΔS при образовании из простых веществ (изоэнтропийные реакции). В табл. 3 сведены коэффициенты A и B для расчета ΔZ_{298} силикатов, карбонатов и сульфатов.

Обсуждение результатов

Из рассмотренного материала видно, что в случае соединения, образованного из элементарного катиона с труднодеформируемым анионом, возможна оценка теплоты образования соединения из простых веществ по зависимости (3) с точностью до 1—4%. По абсолютной величине отклонения $\Delta H_{\text{выч}}$ от $\Delta H_{\text{эксп}}$ редко превышают 6 ккал/экв. Кроме того, появляется возможность оценки E тех элементов или радикалов, как, например, NH_4^+ , для которых E неизвестно или определение E затруднительно вследствие необратимости электродного процесса. Кажется естественным, что для оценки ΔH или E следует выбирать соединения, содержащие сложный анион. Исходя из теплот образования соединений аммония, был вычислен нормальный электродный потенциал гипотетической реакции



Результаты оценки E этой реакции приведены в табл. 4.

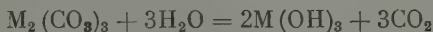
Таблица 4
Определение нормального электродного потенциала аммония

Соль аммония	NH ₄ CNS	NH ₄ CNO	NH ₄ NO ₂	(NH ₄)CrO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
E, в	-1,444	-1,690	-1,658	-1,394	-1,694	-1,578
Соль аммония	NH ₄ CH ₃ CO ₂	(NH ₄) ₂ SiF ₆	(NH ₄) ₃ PO ₄			
E, в	-1,581	-1,697	-1,436			

$$E_{\text{ср}} = -1,57 \pm 0,10 \text{ в}$$

Согласно вычисленному значению E, NH₄ располагается в ряду напряжений между Al и Mn.

В настоящей работе не ставилось самоцелью вычисление термохимических данных тех соединений, материал по которым отсутствует в справочной литературе. На ряде отдельных примеров покажем применимость предлагаемого метода расчета для объяснения направления некоторых реакций. Покажем невозможность, с термодинамической точки зрения, образования карбонатов Al, Ga и In. Известно, что эти катионы не образуют нейтральных карбонатов, так как сильно гидролизуются в растворе. Направление реакции гидролиза



определяется убылью ΔZ реакции. В табл. 5 приведены значения изобарно-изотермических потенциалов карбонатов и ΔZ реакции гидролиза при 298°K. Изобарно-изотермические потенциалы образования

Таблица 5

Вычисление ΔZ₂₉₈ гидролиза карбонатов элементов III группы

Элемент	ΔZ ₂₉₈ M ₂ (CO ₃) ₃ , ккал/моль	ΔZ ₂₉₈ , гидр. ккал/моль карбоната
Al	-641,8	-18,8
Ga	-492,3	-18,4
In	-467,8	-8,9
Y	-735,1	5,8
La	-755,5	17,2

гидроокисей, воды и CO₂ заимствованы из [14], а ΔZ₂₉₈ M₂(CO₃)₃ вычислены по уравнению для карбонатов. Для однотипных реакций не принималось во внимание изменение ΔZ при образовании водного раствора CO₂, так как это малая величина по сравнению с ΔZ₂₉₈ CO₂ и она не отражается на направлении процесса. Термодинамические величины относятся к кристаллическим карбонатам и гидроокисям, жидкой воде и газообразному CO₂. Из табл. 5 видно, что в случае Al, Ga и In средние карбонаты подвергаются гидролизу, так как реакции гидролиза в этих случаях сопровождаются убылью термодинамического потенциала. Карбонаты Y и La не гидролизуются, что находится в полном соответствии с материалом неорганической химии. Большое сходство в амфотерности проявляют Al(OH)₃ и Ga(OH)₃, что связано с близостью ионных радиусов Al³⁺ и Ga³⁺, равных 0,57 и 0,62 Å соответственно. С другой стороны, In(OH)₃ проявляет более основные свойства, чем Al(OH)₃; он не растворяется в щелочах, не образует индатов [24]. Любопытно отметить, что сходство соединений Al и Ga проявляется и в практически равных ΔZ гидролиза карбонатов, в то время как для гидролиза карбоната индия изменение ΔZ значительно ниже.

В литературе указывается, что BeO не образует феррита [25, 36]. Согласно сводке Гортера [26], в шпинелях, к которым принадлежат ферриты, возможно присутствие катионов с радиусами от 0,4 до 1,0 Å. Ионный радиус Be²⁺ равен 0,34 Å. Попытаемся оценить теплоту и изобарно-изотермический потенциал образования BeFe₂O₄ из простых веществ. Исходя из значений ΔH₂₉₈ для Fe₃O₄ [14], MgFe₂O₄ и CaFe₂O₄,

определенных автором совместно с К. Г. Хомяковым [37], было составлено уравнение для определения ΔH_{298} ферритов:

$$-\Delta H_{298} = 124,21 - 20,72 E, \text{ ккал/экв},$$

из которого была вычислена теплота образования феррита бериллия $\Delta H_{298} = -325$ ккал/моль. Изменение энтропии в реакции образования ферритов из простых веществ по литературным данным $\Delta S_{298} = -88 \pm 1,4$ э. е. Отсюда $\Delta Z_{298} \text{BeFe}_2\text{O}_4 = -299$ ккал/моль. Сумма теплот образования BeO и Fe_2O_3 составляет $-339,6$ ккал, а сумма изобарных потенциалов $-313,2$ ккал. $\Delta H_{298} \text{BeO}$ заимствована из [27]. Сопоставляя эти величины, убеждаемся, что образование феррита бериллия из окислов должно сопровождаться увеличением ΔH и ΔZ примерно на 14 ккал. Это указывает на термодинамическую неустойчивость феррита в отношении к свободным окислам.

Таблица 6

Сравнение вычисленных значений ΔH_{298} с литературными данными

Соединение	ΔH_{298} , ккал/моль			Соединение	ΔH_{298} , ккал/моль		
	вычислено	эксперимент	оценка		вычислено	эксперимент	оценка
MgC_2O_4	303	302,5 [28]		LiCH_3CO_2	179	180,3 [32]	
SrC_2O_4	326	327,7 [28]		NiCO_3	170		170 [33]
BaC_2O_4	327	327,7 [28]		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	109		106 [33]
BeC_2O_4	280		268,6 [28]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	125		123 [33]
TlClO_3	32,1		31,5 [29]	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	975	939,8 [34]	
CsClO_3	92,3		94,3 [29]	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	181		166 [35]
NH_4ClO_3	61,0		65 [30]	RbCH_3CO_2	176		171 [35]
BeCO_3	241	243 [31]		$\text{Ca}(\text{CNO})_2$	200		203 [35]
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	183	172,5 [32]		$\text{Ca}(\text{CNS})_2$	95		99 [35]

С целью проверки полученных выражений для вычисления ΔH_{298} в табл. 6 сопоставлены $\Delta H_{298, \text{выч}}$ с имеющимися в литературе оценками или с $\Delta H_{\text{эксп}}$, не применявшимися при выводе уравнений типа (3).

Выражаю искреннюю признательность проф. К. Г. Хомякову и В. А. Гейдерику за обсуждение материалов работы.

Выводы

1. Предложен приближенный метод оценки теплоты образования неорганических соединений, основанный на линейной зависимости ΔH_{298} от нормального электродного потенциала металла E . Метод применим к соединениям со сложными многоатомными анионами. Точность расчета ΔH_{298} лежит в пределах 1—4%.

2. Для некоторых соединений рассчитаны теплоты и изобарные потенциалы образования при стандартных условиях.

Поступила
3. I. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 30, 392, 1104, 1956.
2. В. Фомин, Ж. физ. химии, 27, 1689, 1953.
3. H. W. Anderson, Le-Roy A. Bromley, J. Phys. Chem., 63, 115, 1959.
4. Л. Полинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
5. Н. Бирюков, Ж. неорган. химии, 2, 2240, 1957.
6. A. F. Clifford, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5404, 1957.
7. A. F. Clifford, J. Phys. Chem., 63, 1227, 1959.
8. W. Biltz, Z. Metallkunde, 29, 73, 1937.
9. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, Изд. иностр. лит., М., 1954.
10. G. Tamman, O. Samson-Himmelstjerna, Z. anorgan. Chem., 216, 288, 1934.
11. Н. Бирюков, Ж. неорган. химии, 4, 2670, 1959.

12. О. Самойлов, Докл. АН СССР, 81, 641, 1951.
13. А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии, 32, 1648, 1958.
14. F. Rossini и др., Selected values of chemical thermodynamic properties, Circ. 500, Washington, 1952.
15. В. Ф. Лугинин, Краткий курс термохимии, М., 1903.
16. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский, Г. А. Зубова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 2, 187, 1959.
17. Н. М. Селиванова, Ж. физ. химии, 32, 1277, 1958.
18. Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова, Е. П. Финкельштейн, Ж. физ. химии, 33, 2365, 1959.
19. В. А. Шнейдер, Автореф. канд. дис., М., 1959.
20. К. Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии, 9, 282, 1954.
21. A. J. DeBethune, T. S. Licht, N. Swendemann, J. Electrochem. Soc., 106, 616, 1959.
22. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. иностр. лит., М., 1954.
23. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков, М.—Л., 1949.
24. И. В. Тананаев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 12, 1421, 1957.
25. R. Carter, J. Amer. Ceram. Soc., 41, 545, 1958.
26. Е. Гортер, Успехи физ. наук, 57, 279, 1955.
27. E. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3102, 1953.
28. А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 4, 337, 1950.
29. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии, 22, 1271, 1948.
30. А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский, Ю. С. Шидловская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 5, 385, 1958.
31. А. Ф. Капустинский, М. С. Стаханова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 4, 587, 1954.
32. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 5, 453, 1947.
33. К. Б. Яцимирский, Ж. неорганич. химии, 3, 2244, 1958.
34. R. L. Montgomery, U. S. Dep, Interior, Bur. Mines, Rep. Invest., № 5445, 1, 1959.
35. К. Б. Яцимирский, Ж. общ. химии, 26, 2376, 1956.
36. C. E. Weir, A. Van Valkenburg, J. Res. Nat. Bur. Standards, 64A, 103, 1960.
37. Л. А. Резницкий и К. Г. Хомяков, Докл. АН СССР, 131, 325, 1960.

APPROXIMATE METHOD FOR CALCULATING THE HEATS OF FORMATION OF INORGANIC COMPOUNDS

L. A. Reznitskiĭ (Moscow)

Summary

A method has been proposed for estimating the heats of formation ΔH_{298} of inorganic compounds, based on the dependence of ΔH_{298} upon the normal electrode potential of the cationic constituent of the compound. The method is applicable for calculating the ΔH_{298} of compounds with difficultly deformable polyatomic anions containing O^{2-} or F^- in the external region.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО
ИССЛЕДОВАНИЯПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ВКЛЮЧЕНИЯ
СЕКУНДОМЕРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

П. Н. Николаев и Г. П. Тимофеев

Для точного отсчета времени при проведении прецизионных калориметрических измерений очень удобными приборами являются различные виды хронографов, как, например, печатающий хронограф типа 21П. Однако далеко не всякая лаборатория располагает таким прибором.

Во многих случаях для отсчета времени при проведении калориметрического опыта можно пользоваться точными секундомерами, но тогда необходимо иметь

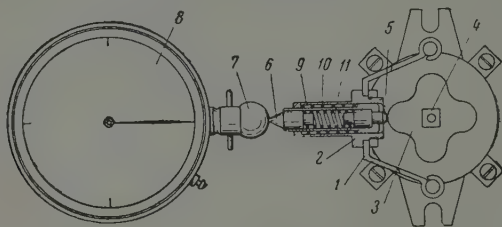


Схема прибора

устройство, позволяющее одновременно с пуском секундомера включить электрический ток в цепи нагревателя калориметра. М. М. Поповым [1] описан такой прибор, но он сравнительно сложен в изготовлении.

Нами для той же цели предложено более простое устройство (см. рисунок), преимуществом которого является то, что количество деталей, изготавливаемых мастерскими, сведено до минимума, а основу прибора составляет выпускаемый промышленностью пакетный переключатель 1 величины ППЗ-10 [2]. Из семи изоляторов переключателя три вынуты и вместо них вставлено смонтированное на скобе 1 пусковое устройство 2. На квадратную ось 3 переключателя на плотной посадке надет кулачок 4 из текстолита, форма которого видна на рисунке. Одной из своих вершин кулачок плотно прилегает к толкателю 5, конусообразный конец 6 которого упирается в пусковую кнопку 7 секундомера 8. Толкатель передвигается по направляющей втулке 9 и имеет пружину возврата 10 и пружину-амортизатор 11. В приборе использован секундомер 1С0, имеющий боковую кнопку сброса.

Пакетные переключатели снабжены механизмом с мгновенным переключением [2]. При повороте ручки переключателя одновременно с включением тока в цепь нагревателя почти мгновенно происходит также поворот кулачка на 90° ; при этом кнопка секундомера по мере поворота кулачка сначала отходит от первоначального положения, а затем вновь приходит в это положение, включая секундомер. Для отключения нагревателя новым поворотом ручки переключателя осуществляется поворот кулачка еще на 90° ; при этом одновременно отключается секундомер и прекращается подача тока в цепь нагревателя.

В переключателе имеются четыре клеммы, к одной паре которых присоединена цепь нагревателя, а к другой — вспомогательная цепь, причем сопротивление обеих цепей одинаково. Это позволяет совместить отключение нагревателя с включением другого равного сопротивления, чтобы не нарушать режим разрядки аккумулятора.

Для улучшения контактирования подвижные и неподвижные контакты переключателя рекомендуется посеребрить.

Следует отметить, что для изготовления описанного прибора можно воспользоваться любым из имеющихся в распоряжении пакетных переключателей или выключателей, соответствующим образом изменив в пакетах расположение подвижных контактов. Кроме того, использование многополюсных переключателей позволяет одновременно с пуском секундомера замыкать и размыкать сразу несколько цепей.

Описанный прибор был выверен при помощи печатающего хронографа типа 21П. Результаты проверки представлены в таблице

Измеренный отрезок времени, сек.		Разница, сек.	Измеренный отрезок времени, сек.		Разница, сек.
по секундомеру приспособления	по хронографу		по секундомеру приспособления	по хронографу	
600,1	600,180	0,08	1800,1	1800,309	0,21
600,3	600,380	0,08	1800,2	1800,441	0,22
600,1	600,192	0,09	1800,0	1800,248	0,25
1200,2	1200,354	0,15	3600,0	3600,841	0,84
1200,0	1200,208	0,21	3600,1	3600,848	0,75
1200,2	1200,338	0,14	3600,1	3600,792	0,69

Из таблицы видно, что в тех случаях, когда измеренный отрезок времени составлял не более 10 мин., разница показаний секундомера и хронографа была меньше 0,1 сек. При больших интервалах времени эта разница достигала 0,2—0,3 сек. и даже (интервал времени — 1 час) — 0,8 сек. Это увеличение расхождений показаний хронографа и предложенного приспособления с увеличением измеряемого интервала времени можно объяснить ошибкой хода использованного нами секундомера, что подтверждает проверка секундомера по радиосигналам.

Таким образом, предложенное приспособление обеспечивает измерение отрезков времени с ошибкой 0,1 сек. на каждые 10 мин., что является вполне удовлетворительной точностью при разнообразных калориметрических работах.

В частности, описанный прибор использовался нами в ряде работ по определению теплоемкости жидкостей и вполне себя оправдал.

Научно-исследовательский ин-т химии
при Горьковском гос. ун-те
им. Н. И. Лобачевского

Поступила
7. III. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во Московск. ун-та, 1954.
2. Каталог электрооборудования, 3110 А, 1959.

DEVICE FOR THE SIMULTANEOUS TURNING-ON OF STOPWATCH AND CURRENT

P. N. Nikolaev and G. P. Timofeev (Gorky)

Summary

A device for the simultaneous turning-on of stopwatch and electrical current has been proposed. It consists of a modified package switch and the stopwatch. A turn of the switch dial actuates a spring lever pressing on the crown of the watch, so that the latter is turned on together with the current. The device was tested with the aid of a recording chronograph and it was found that the error of measurement does not exceed 0.1 sec for each 10 minutes.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОГО ПОЛЯРОГРАФА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧЕК НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Б. Б. Дамаскин и О. А. Петрий

Известно, что если исследуемый электрод приближается по своим свойствам к идеально поляризуемому электроду [1], то эквивалентная схема электрохимической ячейки может быть представлена последовательным соединением емкости двойного слоя C и сопротивления раствора* R (рис. 1, а). В этом случае при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (рис. 1, б) в цепи возникает ток I_C , величина которого может быть найдена из уравнения

$$R \frac{dI_C}{dt} + \frac{I_C}{C} = v, \quad (1)$$

где t — время и v — скорость изменения напряжения. Если сопротивлением R можно пренебречь, то из уравнения (1) непосредственно следует, что наблюдаемый при помощи осциллографического полярографа с пилообразным или треугольным напряжением ток заряжения будет пропорционален емкости двойного слоя [2]. Методика измерения емкости двойного слоя в крепких растворах электролитов при помощи осциллографического полярографа была разработана в работе [3] и была применена для изучения адсорбции на ртути ряда предельных спиртов [4].

Однако в случае разбавленных растворов величина R велика и для нахождения I_C требуется решить уравнение (1). При учете зависимости емкости двойного слоя от потенциала электрода φ , $C = C(\varphi) = C(t)$, решение уравнения (1) имеет вид:

$$I_C = \frac{v}{R} \exp\left(-\frac{\rho}{R}\right) \theta, \quad (2)$$

где $\rho = \int_0^t \frac{dt}{C(t)}$ и $\theta = \int_0^t \exp\left(\frac{\rho}{R}\right) dt$.

Подстановка $C = \text{const}$ в выражение для ρ приводит к тривиальному уравнению для величины емкостного тока, протекающего через цепь с постоянными емкостью и сопротивлением при наложении на нее линейно изменяющегося напряжения **::

$$I_C = vC(1 - e^{-t/RC}) = vC(1 - 10^{-|\varphi - \varphi_{\text{нач}}|/2.3RC}). \quad (3)$$

Зависимость емкостного тока от времени по уравнению (2) в настоящее время нельзя выразить аналитически, так как в общем случае зависимость C от φ , а следовательно, от t , не может быть описана каким-либо алгебраическим уравнением. Однако зависимость емкости двойного слоя от потенциала может быть найдена экспериментально, например по данным мостовых измерений, и тогда ρ и θ нетрудно рассчитать при помощи численного интегрирования кривых $1/C(t) - t$ и $\exp(\rho/R) - t$. Подставив найденные таким образом значения ρ и θ в уравнение (2), можно вычислить зависимость I_C от t .

Нами были измерены кривые дифференциальной емкости в $10^{-3} N$ растворе Na_2SO_4 на ртутном капельном электроде методом импедансного моста [6] и на основании полученных данных рассчитана зависимость емкостного тока от времени по уравнению (2). Величина R при всех потенциалах составляла 11,8 Ком. Полученные результаты приведены на рис. 2, где для сравнения с кривой дифференциальной емкости по оси ординат откладывались величины I_C/vS (S — поверхность электрода). На этом рисунке приведены также экспериментальные кривые, полученные нами в $10^{-3} N$

* При работе с капельным электродом величина R включает также сопротивление ртути в капилляре.

** Более сложное решение получается при использовании многоциклического пилообразного напряжения (рис. 1, в) [5].

Na_2SO_4 при помощи осциллографического полярографа ЦЛА (модель 01) [7]; рис. 2, а, соответствует катодной пиле ($\varphi_{\text{нач}} = 0,2$ в (н. к. э.)), а рис. 2, б — анодной подаче напряжения ($\varphi_{\text{нач}} = -1,6$ в). Скорость изменения напряжения v составляла в наших опытах ~ 16 в/сек. Одноточный пилообразный импульс (рис. 1, в), синхронизирован-

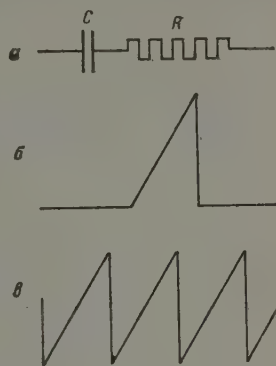


Рис. 1.

Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки с идеально поляризуемым электродом и формы пилообразного напряжения

Рис. 2. Кривые зависимости емкостного тока в 10^{-3} N Na_2SO_4 при линейном изменении напряжения: а — изменение потенциала в катодную сторону ($\varphi_{\text{нач}} = 0,2$ в); б — изменение потенциала в анодную сторону ($\varphi_{\text{нач}} = -1,6$ в); $v = 16$ в/сек; задержка 4 сек.; 1 — расчет по уравнению (2), 2 — экспериментальная кривая, пунктир — кривая дифференциальной емкости (мостовой метод, 400 гц)

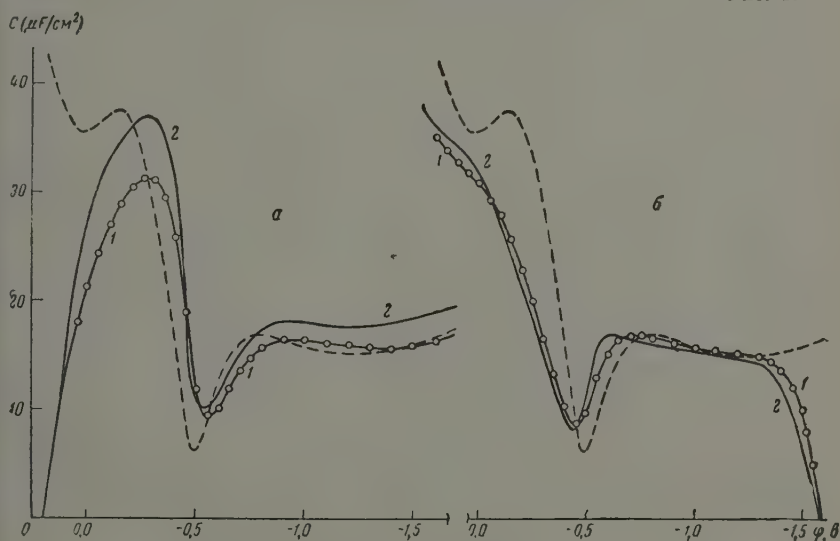


Рис. 2.

ный с отрывом капли, подавался с задержкой 4 сек. Это оказалось возможным, поскольку осциллографический полярограф ЦЛА позволяет синхронизировать подачу пилообразного импульса с отрывом ртутной капли в значительно разбавленных растворах (10^{-3} N). Если же синхронизация невозможна, то следует прибегнуть к

* Из уравнения (3) видно, что отклонение регистрируемого емкостного тока от величины vC тем меньше, чем меньше v и чем больше удаление от начального потенциала $\varphi_{\text{нач}}$. Поэтому при измерениях дифференциальной емкости при помощи осциллографического полярографа следует использовать сравнительно небольшие v , как это и делалось в работах [2—5]. Однако, с другой стороны, следует учитывать, что уменьшение v приводит к нежелательному искажению результатов из-за наличия остаточного фарадеевского тока $I_{\text{ф}}$, связанного с восстановлением следов загрязнений раствора и пропорционального \sqrt{v} , так что $I_C/I_{\text{ф}} \sim \sqrt{v}$. Поэтому при измерениях зависимости I_C от t при помощи осциллографического полярографа необходимо прибегать к тщательной очистке растворов от следов загрязнений и использовать некоторое оптимальное значение v .

измерениям при непрерывной развертке, при которой пилообразные импульсы подаются с определенной скважностью (0,5 или 1 сек.).

В работе использовались дважды перегнанная вода и ртуть; Na_2SO_4 два раза перекристаллизовывался из бидистиллата, а затем прокаливался. Раствор тщательно освобождался от растворенного кислорода при помощи водорода, проходящего через ловушку с жидким азотом.

Как видно из рис. 2, между кривыми $C - \varphi$ и $I_c/vS - \varphi$ наблюдается существенное расхождение, хотя на последних также имеет место минимум вблизи точки нулевого заряда [8]. При изменении потенциала в анодную сторону экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с расчетом (рис. 2, б). При катодном направлении изменения потенциала согласие расчета и эксперимента несколько хуже, так как электрод до подачи «пилы» в течение времени задержки выдерживается при $\varphi_{\text{нач}} = 0,2$ в (н. к. э.), при котором, по-видимому, происходит некоторое растворение ртути, приводящее затем к увеличению остаточного тока и, следовательно, к искажению $I_c - \varphi$ -кривой.

Из уравнения (1) следует, что в точках экстремума на кривых $I_c - \varphi$ (или $I_c - t$) $C = I_c/v$, поскольку в этих точках $dI_c/dt = 0$. Из рис. 2 видно, что, действительно, расчетные $I_c/vS - \varphi$ -кривые пересекаются с $C - \varphi$ -кривой в точках максимумов и минимумов. Кроме того, из рис. 2 следует, что величины I_c/vS в минимумах вблизи точки нулевого заряда лишь немного превышают минимальные значения емкости на $C - \varphi$ -кривых, а потенциалы минимумов емкостного тока при катодной и анодной подачах напряжения ($\varphi'_{\text{мин}}$ и $\varphi''_{\text{мин}}$) приблизительно на 40—50 мВ отклоняются (соответственно в отрицательную или положительную сторону) от потенциала минимума на $C - \varphi$ -кривой, соответствующего при отсутствии специфической адсорбции точке нулевого заряда. Поэтому с некоторым приближением можно допустить, что

$$\varphi_{\text{н.з.}} \approx \frac{1}{2} (\varphi'_{\text{мин}} + \varphi''_{\text{мин}}). \quad (4)$$

В самом деле, потенциалы минимумов на экспериментальных кривых соответственно равны: $\varphi'_{\text{мин}} = -0,54$ в и $\varphi''_{\text{мин}} = -0,44$ в, откуда по уравнению (4) $\varphi_{\text{н.з.}} \approx -0,49$ в (н. к. э.) что совпадает с потенциалом минимума на $C - \varphi$ -кривой (рис. 2) и находится в удовлетворительном согласии с точным значением точки нулевого заряда в растворах Na_2SO_4 : $-0,473$ в [9].

Таким образом, при реализации условий идеально поляризуемого электрода и при использовании пилообразного напряжения снятие осциллограмм в разбавленных растворах неадсорбирующихся электролитов может служить методом приближенного (с точностью 10—20 мВ) определения потенциалов нулевого заряда. Этот метод благодаря своей скорости может оказаться полезным при определении точки нулевого заряда на твердых металлах, где идущие во времени изменения поверхности затрудняют измерения $C - \varphi$ -кривых при помощи импедансного моста.

В заключение приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимательный просмотр рукописи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
28. XII. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, Изд. иностр. лит., М., 1958, стр. 152.
2. P. Delahay, J. Phys. and Colloid. Chem., 53, 1279, 1949.
3. J. W. Loveland, P. J. Elving, J. Phys. Chem., 56, 250, 1952.
4. J. W. Loveland, P. J. Elving, J. Phys. Chem., 56, 935, 941, 945, 1952.
5. Я. П. Гохштейн, Ж. физ. химии, 32, 1481, 1958.
6. Б. Б. Дамаскин, Ж. физ. химии, 32, 2199, 1958.
7. С. Б. Цфасман, Электронные полярографы, Металлургиядат, М., 1959.
8. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 24, 918, 1939.
9. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Ж. физ. химии, (в печати)
10. D. C. Grahame, J. Chem. Phys., 21, 1054, 1953.

THE APPLICABILITY OF THE OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPH FOR DETERMINATION OF ZERO CHARGE POTENTIALS

B. B. Damaskin and O. A. Petrii (Moscow)

Summary

The character of the capacity current in dilute solutions has been investigated. It has been shown that from the minima positions of the current an approximate determination may be made of the zero charge potentials of the electrode.

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ ВЫПРЯМИТЕЛЬ ДЛЯ ПИТАНИЯ
ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СХЕМ

В. П. Григал и В. А. Прохоров

В измерительных схемах, питаемых от сети, стабилизация анодного напряжения ламп обычно осуществляется при помощи газоразрядного стабилитрона. При этом питание накала ламп производится нестабилизированным током, что в ряде случаев снижает общую стабильность работы прибора.

Приведенная на рис. 1 схема включения стабилитрона обеспечивает стабилизацию как анодного напряжения, так и напряжения накала ламп.

Последовательно с первичной обмоткой трансформатора Tr выпрямителя включена обмотка 4—4 дросселя Dr , индуктивное сопротивление которой зависи-

т от силы токов, протекающих через обмотки подмагничивания дросселя 5—5 и 6—6. При колебаниях напряжения сети ток в обмотке 6—6, включенной последовательно со

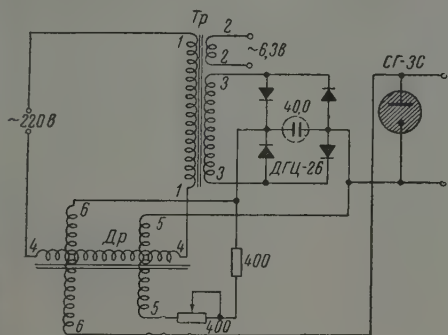


Рис. 2.

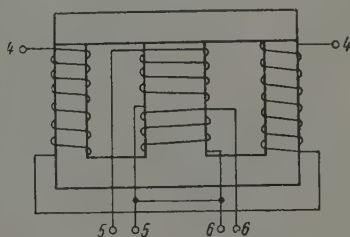


Рис. 1.

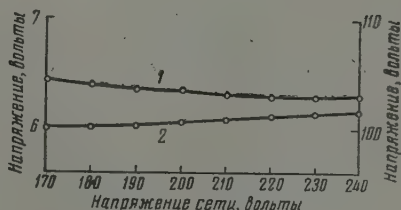


Рис. 3

стабилитроном, меняется так, что за счет изменения индуктивности дросселя напряжение на первичной обмотке трансформатора поддерживается постоянным.

Дроссель насыщения Dr выполнен на трехстержневом сердечнике (рис. 2). Обмотка переменного тока 4—4 располагается на двух крайних стержнях сердечника. Обмотки постоянного тока 5—5 и 6—6 размещены на среднем стержне сердечника и включены так, что создаваемые ими магнитные потоки направлены навстречу друг другу. При этом обмотка 5—5 имеет больше ампервитков, чем обмотка 6—6, и обеспечивает постоянное подмагничивание дросселя.

При повышении напряжения в сети увеличивается выпрямленное напряжение и ток, проходящий через стабилитрон и управляющую обмотку 6—6, увеличивается

в несколько раз. Общее подмагничивание дросселя уменьшается, его индуктивное сопротивление растёт и избыток сетевого напряжения гасится на дросселе. При уменьшении напряжения сети размагничивающий ток через обмотку 6—6 уменьшается, общее подмагничивание дросселя растёт, а падение напряжения на нём уменьшается; в результате напряжение на трансформаторе восстанавливается до номинального значения.

Ампервитки обмоток 5—5 и 6—6 должны быть выбраны такими, чтобы результирующее подмагничивание при номинальном напряжении сети соответствовало положению рабочей точки на крутом участке характеристики.

Номер обмотки	Количество витков	Диаметр провода
1—1	470	0,44
2—2	34	1,16
3—3	720	0,31
4—4	500	0,44
5—5	4000	0,31
6—6	2000	0,31

$$L_{Др} = \tilde{f}(IW_{\Pi}),$$

где IW_{Π} — ампервитки подмагничивания.

При колебаниях напряжения сети ток через обмотку 6—6 может изменяться от 5 до 40 мА, что допустимо для стабилизатора СГ-3С. При номинальном напряжении сети ток через стабилизатор выбирается равным 25 мА.

На рис. 3 приведена зависимость напряжения накала ламп 1 и выпрямленного напряжения 2 от напряжения сети. Отклонение напряжений от номинального значения составляет не более 3% при изменении напряжения сети от 170 до 240 в.

В выпрямителе, рассчитанном на постоянное стабилизированное напряжение 100 в при токе в 30 мА и переменное стабилизированное напряжение 6,3 в при токе 1 А, были установлены трансформатор и дроссель, собранные на железе Ш-25 при толщине пакетов по 3 см. Обмоточные данные приведены в таблице.

При необходимости иметь стабилизированный выпрямитель на другие напряжения и токи трансформатор и дроссель должны быть рассчитаны обычным методом [1, 2].

Поступила
18. II. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Петров, Б. А. Пионтковский, Стабилизаторы напряжения и тока, Связьиздат, 1952.
2. С. Н. Кризе, Расчет маломощных силовых трансформаторов и дросселей фильтров, Госэнергоиздат, 1950.

STABILIZED RECTIFIER FOR THE POWER SUPPLY OF MEASURING CIRCUITS

V. P. Grigal and V. A. Prokhorov

Summary

A method for the stabilization of anodic and glow current voltages in measurement circuits has been described, in which use is made of a stabilatron and a saturable reactor.

ПОТЕНЦИОСТАТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В. С. Боровков и С. Б. Авербух

В последние годы в электрохимических лабораториях находят применение потенциостаты — приборы для автоматического поддержания постоянного потенциала электрода при электрохимических исследованиях. Различные конструкции таких приборов описаны в литературе [1]. Существующие схемы потенциостатов можно разделить на две группы. В одной из них используются только электронно-усилительные устройства [2]. Эта группа приборов обладает большим быстродействием, но имеет два недостатка: ток, протекающий через ячейку, ограничен величиной анодного тока электронных ламп, т. е. практически не превышает 500—700 *ма*, и приборы этой группы имеют заметное сползание нуля. В связи с этим они обычно применяются при исследовании кинетики электродного процесса, когда продолжительность опыта сравнительно мала.

Потенциостаты второго типа построены по принципу следящих систем [3]. В них используются, кроме электронных усилителей, также реверсивные двигатели и механически связанные с ними устройства для регулировки напряжения на электрохимической ячейке. Эти потенциостаты позволяют вести исследование при токах, проходящих через ячейку до 10 *а*, но они имеют большее время переходного процесса, чем приборы первой группы.

Учитывая необходимость более широкого применения современных автоматических методов при исследовательских работах и контроле производства, мы считали целесообразным предложить конструкцию потенциостата, легко доступного в изготовлении и удобного в практической работе.

Поставленная задача была решена применением при изготовлении потенциостата приборов и деталей, выпускаемых нашей промышленностью. Для этих целей нами использованы: потенциометр П-4, усилитель переменного тока с вибропреобразованием ЭУ-109, реверсивный двигатель РД-09. Для автоматической записи тока, протекающего через ячейку, применялся электронный потенциометр ЭПП.

Установка работает по следующему принципу. Электролитическая ячейка 1 (см. рис. 1) питается постоянным током от регулируемого источника тока 2. Потенциал рабочего электрода задается потенциометром П-4. В случае отклонения потенциала рабочего электрода от заданного на выходе потенциометра появляется сигнал разбаланса, который после усиления электронным усилителем 3 приводит во вращение реверсивный двигатель механически связанный с регулируемым источником тока 2. Вращение двигателя происходит до тех пор, пока вызываемое при этом изменение напряжения на ячейке не приведет к величине заданного потенциала.

Величина тока, протекающего через ячейку, измерялась при помощи миллиамперметра типа М-82 или регистрировалась потенциометром 5. Масштаб тока в этом случае изменялся при помощи магазина сопротивлений 7.

Переключение с миллиамперметра на потенциометр осуществлялось при помощи переключателя 6. Установка рабочего тока потенциометра П-4 осуществлялась вручную.

В зависимости от необходимой точности регулировки потенциала и от величины силы тока, проходящего через ячейку, регулируемый источник тока выполнялся двумя способами. В тех случаях, когда необходима высокая точность поддержания потенциала при небольшой силе тока в цепи, питание ячейки осуществлялось от аккумуляторной двенадцативольтовой батареи через делитель напряжения. Последний состоял из двух двоекных переменных сопротивлений типа ВЗР и кругового реохорда, включенного между ними. При общем сопротивлении делителя напряжения 1045 *ом* точность регулировки потенциала достигала $\pm 0,05$ *ме*, когда ток в цепи электролитической ячейки не превышал 300 *ма*.

Во втором случае применялось трансформаторно-выпрямительное устройство, состоящее из ЛАТРа, понижающего трансформатора и выпрямителя, собранного по мостовой схеме.

Регулировка тока осуществлялась реверсивным двигателем, соединенным с осью ЛАТРа. Точность регулировки достигала ± 2 *ме* при напряжении до 12 *в* и силе тока до 5 *а*. Следует отметить, что как при использовании в качестве источника тока аккумуляторной батареи, так и тока сети с выпрямительным устройством сползания нуля не наблюдалось.

Сочетая потенциостат с регистрирующим потенциометром ЭПП-09, можно было осуществить автоматическую запись изменения силы тока от времени электролиза. При этом масштаб тока на шкале потенциометра изменялся при помощи магазина сопротивлений 7 (рис. 1). Включение самописца осуществлялось при помощи переключателя 6.

Описанный выше потенциостат был успешно использован при различных электрохимических исследованиях. Его особенности были предварительно установлены

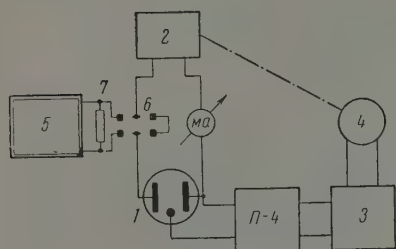


Рис. 1. Блок-схема потенциостата: 1 — электролитическая ячейка, 2 — регулируемый источник тока, П-4 — потенциометр, 3 — электронный усилитель ЭУ-109, 4 — реверсивный двигатель РД-09, 5 — электронный автоматический самопишущий потенциометр ЭПП-09, 6 — тумблерный переключатель, 7 — магазин сопротивлений КМС-6, *mA* — миллиамперметр М-82

при определении энергии активации хорошо изученного процесса электролиза ферро-феррицианида калия и различных потенциалах электрода. Полученные нами данные хорошо совпадали с данными, ранее найденными другими авторами.

В дальнейшем потенциостат был нами успешно применен при изучении процесса электрохимического окисления лейкотрисульфокислоты этилбензиламинина с целью получения красителя кислотного зеленого 2-Ж при выяснении механизма этого процесса по температурно-кинетическому методу проф. С. В. Горбачева, а также выходов по току необходимого продукта при заданном режиме электролиза.

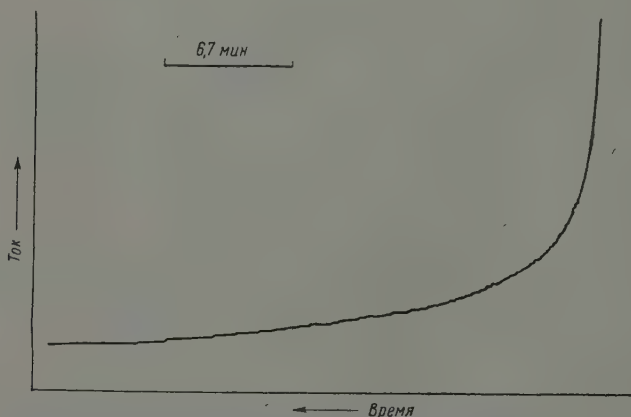


Рис. 2. Кривая силы тока — время, записанная ЭПП-09 при электролизе 0,5 *M* раствора K_2CO_3 при потенциале 1,2 в и 25°C

В настоящее время потенциостат с регистрирующим устройством широко используется в проводимых Н. Е. Хомутовым и В. С. Боровковым опытах при изучении кинетики окисления карбонатов. В частности, на рис. 2 приведена одна из кривых автоматической записи сила тока — время процесса электролиза 0,5 *M* раствора K_2CO_3 , снятая при потенциале 1,2 в.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность и благодарность проф. С. В. Горбачеву за постоянный интерес и полезные советы при выполнении наших работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Клячко, Ю. Д. Лабутов, В. А. Мильчев, Заводск. лаборатория, 26, 217, 1960; H. Gerischer, K. Staubach, Z. Elektrochem., 61, 789, 1957.
 2. М. Празак, Slaboproudý obzor, 17, 237, 1956.
 3. J. J. Lingane, Analyt. Chem., 21, 497, 1949.
-

POTENTIOSTAT FOR ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS

V. S. Borovkov and S. B. Averbukh (Moscow)

Summary

A potentiostat for electrochemical investigations has been devised in which use is made of domestic instruments and devices, including a P-4 potentiometer, an EU-109 alternating current amplifier and chopper, and the reversible motor RD-09. For the automatic recording of current passing through the cell use is made of the electronic potentiometer EPP.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ ПОТОКА НА НЕПОДВИЖНОМ ЦИЛИНДРЕ

Л. В. Радужевич

Измерение эффективности осаждения частиц аэрозолей из потока на неподвижных цилиндрах для выяснения зависимости ее от размеров частиц вызывает значительные затруднения. Эти трудности обусловлены не только сложностью выполнения самого опыта, но главным образом необходимостью иметь набор воспроизводимых монодисперсных аэрозолей с заданным размером частиц в каждом опыте. Именно поэтому в литературе встречается только очень небольшое число работ в этом направлении и имеющиеся данные крайне скудны [1]. Между тем для изучения процесса фильтрации аэрозолей волокнистыми фильтрами в простейшем случае неиспаряющихся сферических частиц прежде всего необходимо детально исследовать зависимость эффективности осаждения от радиуса частиц аэрозоля при заданной средней линейной скорости потока. Этому требованию выполненные до сих пор эксперименты совершенно не удовлетворяют, и пока еще не имеется хорошо разработанной методики проведения таких опытов.

В связи с этим нами предлагается новый метод, частично уже проверенный в предварительных испытаниях. Сущность рекомендуемого метода сводится к применению заведомо полидисперсного аэрозоля с известным распределением частиц по диаметрам. Главными достоинствами этой методики являются следующие ее особенности.

Во-первых, полидисперсный аэрозоль получают значительно проще, чем монодисперсный, тогда как для выяснения зависимости эффективности осаждения η от размеров частиц требовался бы набор монодисперсных аэрозолей по возможности одного и того же вещества, что практически нереально. Напротив, имея в распоряжении полидисперсный аэрозоль с наиболее подходящим распределением частиц по размерам и контролируя это распределение, возможно проследить эффективность осаждения каждой фракции. Требования к аэрозолю здесь сводятся только к тому, чтобы форма частиц была бы сравнительно простой и в нем не было бы цепочечных частиц.

Во-вторых, проводя осаждение полидисперсного аэрозоля в едином опыте на заданных волокнах, полностью исключаем влияние фактора невоспроизводимости, так как в одном опыте осаждение протекает в совершенно одинаковых условиях для всех фракций аэрозоля при одном и том же потоке и на всех избранных волокнах. Следовательно, в нашей методике полностью исключаются какие бы то ни было сомнения во влиянии неполного воспроизведения условий опыта (что практически неизбежно при осаждении каждой фракции в отдельности). Недостаточно хорошая воспроизводимость исходного аэрозоля в данном случае не имеет значения, если распределение частиц по размерам полностью находится под контролем. Наоборот, некоторая невоспроизводимость аэрозоля здесь полезна, так как позволяет уточнить результаты при проверке и сопоставлении отдельных опытов.

Применяя высокодисперсные материалы с тонковолокнистой и вполне правильной структурой (в отношении формы волокон), как абест или высокодисперсное стекловолокно, можно иметь в отдельных препаратах широкую гамму толщин волокон и изучить зависимость эффективности осаждения от диаметра волокон в каждом опыте. Наконец, вариация скорости и характера потока легко может быть осуществлена в широких пределах.

Таким образом, в принципе предлагаемая методика должна позволить экспериментально выяснить зависимость эффективности осаждения от важнейших параметров, определяющих собой ход процесса фильтрации, т. е. прежде всего от диаметра частиц, а также диаметра волокна и средней скорости потока, что обычно считается достаточным для теоретического описания процесса фильтрации.

Практически метод осуществляется при помощи непосредственного прямого счета частиц, осевших на одиночных волокнах из потока. Для этого вначале получают аэрозоль из малолетучего вещества, стойкого к действию влаги окружающего воздуха, иначе условия опыта могут осложниться явлениями капиллярной конденсации воды на частицах. Аэрозоль вводится при относительно небольшой счетной концентрации (чтобы избежать влияния коагуляции во время опыта) в камеру достаточно большого объема. Из этой камеры берутся пробы для определения общей счетной концентрации и для получения препаратов для дисперсионного анализа. Вслед за этим аэрозоль из камеры пропускается с постоянной скоростью через патрон, снабженный держателем отдельных закрепленных волокон, причем время

пропускания и скорость точно фиксируются. Экспозиция должна быть подобрана заранее с таким расчетом, чтобы на волокнах было набрано достаточное количество частиц, но при условии отсутствия осаждения их друг на друге. После опыта производится просмотр и счет частиц, осевших на волокнах, а также счет частиц исходного аэрозоля в пробе, взятой из камеры.

Для изучения осаждения высокодисперсного аэрозоля целесообразно применять электронный микроскоп, который служит также и для получения исходного распределения частиц по размерам. Однако предлагаемый метод допускает использование и оптического микроскопа, если размеры частиц аэрозоля находятся в пределах разрешения микроскопа. Взятие пробы аэрозоля из камеры проще всего осуществлять при помощи термореприципитатора, в котором частицы осаждаются на обычном объектодержателе, т. е. на сеточке с нанесенной пленкой. Общая счетная концентрация аэрозоля может быть найдена из анализа осадка на пленке термореприципитатора или с применением ультрамикроскопа. Тем или иным из известных способов счетная концентрация и распределение частиц по размерам в исходном аэрозоле могут быть определены с необходимой точностью.

После накопления достаточного материала в виде ряда электронно-микроскопических снимков проводится статистическая обработка результатов. Полученные снимки сортируются, причем производится не только разделение частиц на классы по размерам, но и сортировка волокон по их диаметрам, кроме того, измеряются длины волокон, видимых в поле микроскопа. Так как выборка может быть признана случайной, то законно суммировать длины отрезков одинаковых по диаметру волокон, видимых в поле зрения. Если ширина статистического распределения волокон по диаметрам достаточно велика, то, очевидно, из найденных результатов можно получить при данной скорости два семейства гистограмм распределения: гистограммы распределения частиц по диаметрам при заданной толщине волокна и гистограммы для данного размера частиц, позволяющие найти распределение эффективности осаждения по диаметрам волокон. Отсюда следует, что при достаточно полном решении задачи метод является громоздким, но ничего не мешает выделить наиболее интересные параметры, отбрасывая лишние расчеты, и тогда метод упрощается. Впрочем, целесообразно применять счетные автоматические установки для облегчения и ускорения всей работы [2].

Из описания метода видно, что он применим, строго говоря, к случаям, когда диаметр частицы больше или, в крайнем случае, равен диаметру волокна, так как на снимках получаются контурные изображения частиц и волокон. В большинстве случаев волокна непрозрачны для электронов, и потому вообще должно иметь место то или иное экранирование частиц. Если последние малы по сравнению с диаметрами волокон, то часть частиц будет теряться и при вычислении эффективности будет появляться ошибка. Частичное экранирование, когда диаметр $d_i = 2r_i$ частицы больше или равен диаметру $\delta_k = 2R_k$ волокна, т. е. при $r_i/R_k \geq 1$, допускает все же надежно измерить размер частицы. Очевидно, при $r_i/R_k < 1$ метод не пригоден без дополнительных видоизменений. В качестве вариации можно рекомендовать вращение волокна при экспонировании. Однако следует обратить внимание на то, что случай $r_i/R_k < 1$ имеет важное значение потому, что, как известно [3], для фильтрации высокодисперсных аэрозолей наиболее целесообразно применять весьма тонковолокнистые материалы, диаметры волокон которых близки к диаметрам частиц. Наибольший интерес и наибольшую трудность изучения представляет именно случай $r_i/R_k \geq 1$, который особенно хорошо может быть исследован нашим методом.

Эффективность осаждения вычисляется по известной формуле:

$$\eta_i = \frac{\Delta n_i}{L_k v \delta_k \Delta N_i},$$

где Δn_i — число частиц в интервале диаметров от d_i до $d_i + \Delta d_i$, осевших за единицу времени на суммарной длине волокон $L_k = \sum l_k$ с диаметром δ_k ; v — линейная скорость ненарушенного потока; ΔN_i — число частиц диаметра от d_i до $d_i + \Delta d_i$ на единицу объема аэрозоля. Выражение для эффективности показывает, что она представляет собой отношение числа осевших частиц Δn_i к числу их, переносимых в потоке за единицу времени к проекции цилиндра на плоскость, перпендикулярную к направлению скорости v .

По данным счета частиц на волокнах радиуса R_k можно найти долю частиц $\Delta n_i/n$ фракции r от всех осевших частиц \dot{n} . Очевидно,

$$\Delta n_i/n = f(r_i, \delta_k, v) \Delta r_i,$$

где $f(r_i, \delta_k, v)$ представляет собой плотность распределения, зависящую от радиусов r_i и R_k и скорости потока. Также из данных счета частиц в исходном аэрозоле можно

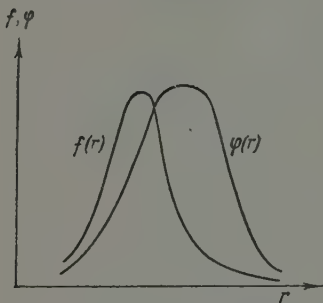
получить долю $\Delta N_i/N$ счетной концентрации фракции r_i от общей счетной концентрации N всего аэрозоля, причем

$$\Delta N_i/N = \varphi(r_i) \Delta r_i.$$

Поэтому величину η_i можно представить как

$$\eta_i = \frac{n}{N} \frac{1}{L_k v \delta_k} \frac{f(r_i, \delta_k, v)}{\varphi(r_i)} = A \frac{f}{\varphi} = AF(r_i, \delta_k, v).$$

Здесь A представляет собой константу в данном опыте, тогда как $F(r_i, \delta_k, v)$ есть отношение функций $f(r_i, \delta_k, v)$ и $\varphi(r_i)$. Обе эти функции можно найти графически и получить окончательно эффективность η_i как функцию трех величин: r_i , δ_k и v .



Обращая главное внимание на селективность осаднения, т. е. на зависимость эффективности η_i от радиуса частиц при постоянных δ_k и v , можно величину F рассматривать как показатель селективности. Полагаем, что предлагаемый нами метод при надлежащей разработке должен быть чувствителен к установлению характера селективности одиночных волокон. В самом деле, достаточно сравнить распределение $\varphi(r_i)$ размеров частиц в исходном аэрозоле с распределением $f(r_i)$ размеров частиц, сидящих на волокнах, чтобы обнаружить эффект селективности. Если волокна не

обладают этим свойством, то $\varphi(r_i) = f(r_i)$ и кривые распределения должны налагаться. Если имеется расхождение в распределении сидящих частиц с распределением частиц в исходном аэрозоле, то должен быть обнаружен тот или иной сдвиг в ходе кривых (см. рисунок). На примере, показанном на рисунке, дан сдвиг распределения осевшего аэрозоля в сторону более мелких частиц, т. е. осевший аэрозоль является более высокодисперсным. Сдвиг кривой вправо будет указывать на преобладание более грубых фракций в осевшем аэрозоле. Очевидно, показатель селективности F не должен зависеть от распределения частиц по размерам в исходном аэрозоле, так же как и сама эффективность осаднения η_i . Обе величины не зависят и от счетной концентрации, так как $n \sim N$. Поэтому они определяются только характером процесса осаднения.

Здесь новый метод был описан лишь в общих чертах и было показано, что при помощи его возможно решение сложной задачи экспериментального изучения осаднения на волокнах. Мы не останавливались на деталях осуществления данной методики. Отметим только, что препарат волокон должен быть просмотрен перед экспонированием, чтобы проверить исходную чистоту волокон, так как иначе возможны ошибки из-за смещения загрязнений поверхности с частицами, осевшими на волокнах. Для жидких капель метод можно применять при достаточно малой летучести жидкости, но следует иметь в виду эффект растекания капель и собирания их в крупные капли, сидящие на волокнах [4]. Очевидно, результаты счета сидящих капель уже не будут соответствовать счетной концентрации исходного аэрозоля, но и в этом случае метод представляет интерес для изучения самого эффекта слипания. Предложенный метод может быть распространен и на еще более сложные случаи осаднения, например для изучения осаднения на электризованных волокнах, для исследования кинетики осаднения частиц и изучения поведения частиц сложной формы.

Описание особенности и преимущества метода позволяют считать, что он получит достаточное распространение среди изучающих процесс фильтрации аэрозолей на волокнистых материалах.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
28. III. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Dessens, La météorologie, Octobre — Décembre, 321, 328, 1947; H. D. Landahl, R. G. Herrmann, J. Coll. Sci., 4 (2), 103, 1949; O. H. Gregory, Ann. Appl. Biol., 38 (2), 357, 1951; W. E. Ranz, J. B. Wong, Industr. Engng. Chem., 44, 1371, 1952; T. Gillespie, J. Coll. Sci., 10 (3), 266, 1955; J. B. Wong, W. E. Ranz a. H. F. Johnstone, J. Appl. Phys., 26, 244, 1955; ibid., 27, 161, 1956.

2. Сб. The physics of particle size analysis, Brit. J. Appl. Phys. Suppl., № 3, 138, 1954.
 3. Н. А. Фукс, Механика аэрозолей, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 201; H. L. Green a. W. R. Lane, Particulate clouds: dusts, smokes and mists (Ed. E. a. F. N. Spon, London, 1957), 194, 296.
 4. И. Петрянов и Н. Розенблюм, Докл. АН СССР, 61, 661, 1948.
-

NEW METHOD FOR DETERMINING THE EFFICIENCY OF DEPOSITION OF AEROSOLS FROM A FLOW ON A STATIONARY CYLINDER

L. V. Radushkevich (Moscow)

S u m m a r y

A method has been proposed for determining the efficiency of deposition of aerosols from a flow on a stationary cylinder. This comprises the use of a polydisperse aerosol with controlled size distribution of particles. In this way equal conditions are established in a single experiment for the deposition of different fractions on a given cylinder at a given flow velocity. The method is of particular importance for investigating selective deposition and can be employed for cases when the particle diameter exceeds that of the cylinder inasmuch as the deposited particles are counted directly.

ДИСКУССИЯ

ГОМОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
ОЛЕФИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(ПО ПОВОДУ ИССЛЕДОВАНИЯ [1])

В. А. Тулунов

Гальперном с сотрудниками [1] недавно опубликовано краткое исследование, в котором сообщалось, что: 1) ими впервые установлена возможность гидрирования олефиновых соединений в присутствии ионов и 2) выяснен механизм активации за счет образования комплексов олефин — катализатор.

Оба эти факта были установлены мной значительно раньше и, следовательно, авторы [1] недостаточно знакомы с литературой по гомогенному каталитическому гидрированию.

Действительно, мной еще в 1956 г., т. е. четырьмя годами раньше, было выполнено предварительное исследование [2], в котором была установлена возможность гидрирования непредельных соединений в присутствии ионов металлов как в водной среде, так и в неводных растворителях. Были испытаны различные соли и установлено, что активатором является ион металла, а не анион.

Оказалось, что в водном растворе ион Ni^{2+} активрует процесс гидрирования не только типичных олефинов, например пентена-2, но и таких соединений, как бензол, которые содержат малоактивную π -связь.

В неводной среде (гептан), а также при использовании в качестве растворителя гидрируемого вещества, была исследована активность ионов Ni^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} в реакции гидрирования пентена-2, бензола, олеиновой кислоты и циклогексанона и показано, что все ионы, за исключением Pb^{2+} , являются активными.

В другой статье [3] была исследована кинетика гидрирования циклопентена в присутствии стеарата марганца (II) в вазелиновом масле и установлено, что: 1) в реакции образуется комплекс субстрат — катализатор, разлагающийся при нагревании; 2) гидрирование характеризуется энергией активации того же порядка, что и при проведении гетерогенного гидрирования на активных ансамблях; 3) по мере увеличения концентрации катализатора скорость процесса достигает предельного значения и далее не зависит от концентрации катализатора.

Таким образом, тремя-четырьмя годами раньше мной была установлена возможность гомогенного каталитического гидрирования непредельных соединений различных рядов: ациклического и алициклического, а также соединений, содержащих $C=O$ -связь.

Всесоюзный заочный машиностроительный институт
Москва

Поступила
13. IV. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, J. Amer. Chem. Soc., 83, 753, 1961.
2. В. А. Тулунов, Ж. физ. химии, 31, 519, 1957.
3. В. А. Тулунов, Ж. физ. химии, 32, 727, 1958.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСЕ В РАЗБАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Д. К. Белащенко

В большинстве работ, посвященных исследованию электропереноса в металлических сплавах, величины эффективных зарядов, полученные расчетным путем из экспериментальных данных, неправильно отождествлялись с истинным зарядом ионов компонентов. Однако, как показано в [1] на основании модели свободных электронов, эффективные заряды ионов z_i^* на самом деле выражаются определенным образом через истинные заряды z_i всех компонентов и эффективные сечения рассеяния электронов на ионах σ_i (связь между z_i^* , z_i и σ_i можно получить без привлечения модели свободных электронов, использованной в [1], а лишь основываясь на том, что сила, действующая со стороны тока на проводник, равна нулю). Для случая бесконечно разбавленного бинарного раствора получается

$$z_1^* \cong 0, \quad z_2^* = z_2 - z_1 \frac{\sigma_2}{\sigma_1},$$

где индекс 1 относится к растворителю.

Измерение z_2^* было проведено в данной работе для ряда жидких металлических систем методом установления стационарного распределения примеси в образце [2]. Исходные сплавы заливали в капилляры диаметром ~ 1 мм и длиной 40 мм и запаивали; на концах имелись вводы из молибденовой проволоки. Диффузионные отжижки при силе тока в образцах 1,5 а продолжались около 15 суток при 300—350°. Распределение примеси по длине капилляра определяли по интенсивности излучения соответствующего радиоактивного изотопа. Расчет проводили по формуле [3]

$$\frac{d \ln c_2}{dx} = \frac{E e z_2^*}{kT},$$

где E — напряженность поля, x — координата длины вдоль оси образца, e — заряд электрона. Полученные данные приведены в таблице.

Основной металл	Примесь	Вес, %	$t, ^\circ\text{C}$	z_2^* экспериментальный	$z_2 - \frac{z_2^2}{z_1}$
Pb	Ag	<0,01	360	+0,33	+0,75
Pb	Zn	0,04	360	+0,5 \pm 0,9	+1,0
Cd	Sn	0,41	360	-5,4	-4
Bi	Ag	<0,01	300	+0,1 \pm 0,2	+0,8
Bi	Cd	2,53	300	+1,36	+1,2
Cd	Bi	4,75	350	-16,4	-7,5
Sn	Bi	4,8	350	-0,8	-1,25
Bi	Se	0,085	300	-0,9	-1,2
Pb	Se	0,05	360	-3	-3
Sn	Ga	0,1	300	+0,6	+0,75

Результаты оказалось возможным истолковать исходя из двух предположений: 1) истинный заряд ионов совпадает с номером группы данного элемента z_i ; 2) эффективное сечение σ_i пропорционально z_i^2 .

При таких предположениях $z_2^* = z_2 - z_1 \frac{z_2^2}{z_1}$ соответствующие значения z_2^* приведены в таблице. Из таблицы видно, что совпадение экспериментальных и теоретических значений z_2^* очень хорошо по знаку и удовлетворительно по абсолютной

величине. Исключение представляет случай растворов серебра в Рb и Vi, где расхождение предсказанных и наблюдаемых значений велико. Либо заряд серебра в Рb и Vi равен не e , а $0,2-0,3e$, либо в этом случае c_{Ag} не пропорционально z_{Ag}^2 . Все же на основании приведенных результатов можно считать, что предположения 1) и 2), по крайней мере в жидких разбавленных металлических растворах, представляют собой отправную точку дальнейших исследований.

Можно с уверенностью утверждать, что почти все выводы, сделанные при исследованиях электропереноса без учета различия между z_i и z_i^* , нуждаются в пересмотре.

Московский институт стали

Поступило
10. I. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Ф и к с, Физика твердого тела, **1**, 16, 1959.
 2. Д. К. Б е л а щ е н к о, Изв. вузов, Сер. «Химия и хим. технология», **3**, 285, 1960.
 3. Д. К. Б е л а щ е н к о, А. А. Ж у х о в и ц к и й, Ж. физ. химии, **35**, 1961.
-

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ ТОЧЕЧНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ

И. З. Фишер, А. М. Зайцева и В. К. Прохоренко

Рассмотрим равновесную систему точечных электрически заряженных частиц, общий заряд которой нейтрализуется равномерно распределенным фоном зарядов противоположного знака. Возможно более точное решение задачи о статистических свойствах такой системы в рамках классической теории имеет большой интерес и неоднократно рассматривалось. В последнее время этому были посвящены, например, работы [1, 2]. В настоящей заметке приводятся результаты сравнительно очень точного решения этой задачи, пригодного в широком интервале температур и плотностей.

В работе [1] было показано, что корректная форма записи радиальной функции распределения частиц в рассматриваемой задаче при разложении по степеням безразмерного «плазменного» параметра

$$\varepsilon = 2e^3 \sqrt{\frac{\pi}{v(kT)^3}} \quad (1)$$

имеет вид

$$g(r) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{r} e^{-r}\right) \{1 + \varepsilon^2 \varphi(r) + \varepsilon^3 \psi(r) + \dots\}, \quad (2)$$

где $\varphi(r)$, $\psi(r)$, ... — некоторые функции только от безразмерного r , равного отношению расстояния между частицами к дебаевской длине $D = (vkT/4\pi e^2)^{1/2}$. Расчитанная нами при помощи общих методов, развитых в работе [3], функция $\varphi(r)$ оказалась равной

$$\varphi(r) = -\frac{1}{6r} e^{-r} + \frac{1}{6r} e^{-2r} + \frac{3-r}{8r} e^{-r} \int_r^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt - \frac{3+r}{8r} e^r \int_r^\infty \frac{e^{-3t}}{t} dt. \quad (3)$$

Этот результат точный. Приближения типа методов самосогласованного поля или суперпозиционного приближения не использовались. Функция $\psi(r)$ может быть выражена очень сложно и громоздко через сумму многократных интегралов от более простых функций. Явное выражение нами не было получено и едва ли возможно.

Кулоновские части энергии и свободной энергии нашей системы при записи в безразмерных единицах длины равны

$$E_Q = \frac{NkT}{2} \int_0^\infty (g(r) - 1) r dr, \quad F_Q = \frac{NkT}{3} \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \int_0^\infty (g(r) - 1) r dr. \quad (4)$$

После простых преобразований это приводит к выражениям для F_Q и полного уравнения состояния в виде

$$F_Q = \frac{NkT}{3} J(\varepsilon), \quad \frac{pv}{kT} = 1 + \frac{1}{6} \varepsilon I'(\varepsilon), \quad (5)$$

где

$$J(\varepsilon) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varepsilon}{r}} e^{-r} - 1 \right) (r + r^2) dr + \\ + \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{r}} e^{-r} \left(1 + \frac{\varepsilon}{r} e^{-r} \right) \right) \varphi(r) e^{2r} r^3 dr + \dots \quad (6)$$

Опущенные здесь члены соответствуют членам порядка ε^3 и выше в уравнении (2). При $\varepsilon \rightarrow 0$ отсюда легко получаем $J(\varepsilon) = -\varepsilon$, и в связи с (5) приходим к результатам дебаевской теории.

Нами было произведено прямое вычисление интегралов, входящих в уравнение (6) для значений ε от 0 до 1. Результаты представлены на рис. 1. Прямая линия соответствует дебаевскому приближению, пунктирная — учету только первого интеграла в уравнении (6). Поправка, происходящая от члена с $\varphi(r)$ в уравнении (2), оказывается равной 1,4% при $\varepsilon = 0,5$ и 3,4% при $\varepsilon = 1$, хотя при этом отклонение от дебаевского приближения значительное. На рис. 2 изображен ход давления по дебаевской теории (тонкая прямая линия) и по нашим расчетам. Различие между ними везде одного знака и достигает 1,6% при $\varepsilon = 0,5$ и 4,4% при $\varepsilon = 1$.

В работе [2] другим методом был получен результат, близкий к нашему. Однако функция $J(\varepsilon)$ была там рассчитана путем разложения ее в двойной ряд по степеням ε и $\ln \varepsilon$, с последующим обрывом ряда на нескольких первых членах. Вследствие

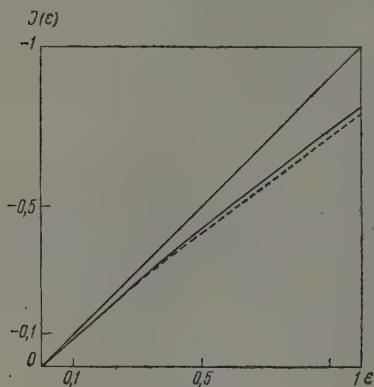


Рис. 1

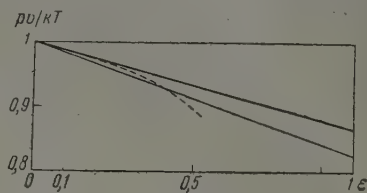


Рис. 2

этого полученный результат хотя и дает точное значение первой поправки к дебаевской теории, но все равно пригоден лишь для очень малых значений ε . Пунктирной кривой на рис. 2 показан ход величины pD/kT согласно работе [2]. Между тем из рис. 1 видно, что наш результат (5) — (6) практически точен почти вплоть до $\varepsilon = 1$.

Приведенные расчеты могут иметь важное значение для строгой теории растворов электролитов.

Белорусский государственный университет

Поступила
15. VI. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Тябликов и В. В. Толмачев, Докл. АН СССР, 114, 1210, 1957.
2. R. A. Ples, Progr. Theoret. Phys., 22, 213, 1959.
3. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧИ НА КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА КОБАЛЬТОВОМ АНОДЕ

Я. И. Турьян и И. А. Гершкович

Перенапряжение η изучалось на прокатанном спектрально чистом Со-аноде по методике, описанной в [1, 2] (без вращения электрода, $i \leq 2 \cdot 10^{-2}$ а/см², $t = 25^\circ$). Электролиты КОН, NaOH и LiOH были тщательно очищены электрохимическим методом. Некоторые результаты, полученные с КОН в работе [2], взяты для сравнения.

Независимо от природы щелочи, угловой коэффициент прямых $\eta - \lg i$, равный 0,060—0,090, растет с уменьшением концентрации щелочи (рис. 1). В разбавленной щелочи при $i \geq 5 \cdot 10^{-3}$ а/см² наблюдается аномальный рост η , мало заметный в КОН, возрастающий в направлении КОН < NaOH < LiOH (рис. 1).

Как видно из рис. 2, при очень малых i , когда влияние омического падения

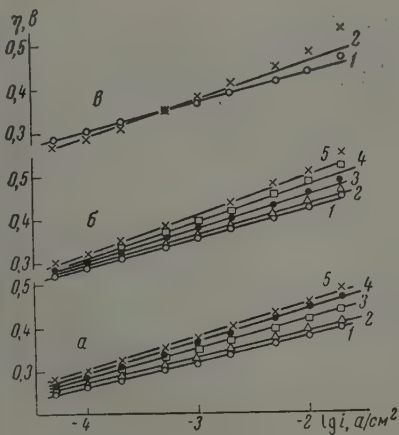


Рис. 1. Зависимость $\eta - \lg i$: а — КОН: 1 — 7,5; 2 — 5,0; 3 — 2,5; 4 — 0,2; 5 — 0,1 М; б — NaOH: 1 — 7,5; 2 — 2,5; 3 — 0,5; 4 — 0,2; 5 — 0,1 М; в — LiOH: 1 — 4,7; 2 — 0,1

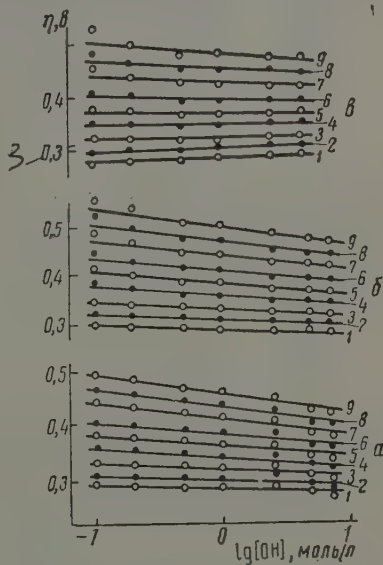
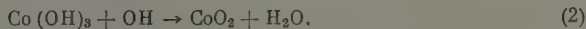


Рис. 2. Зависимость $\eta - \lg [\text{OH}^-]$: 1 — $5 \cdot 10^{-5}$; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$; 4 — $5 \cdot 10^{-4}$; 5 — $1 \cdot 10^{-3}$; 6 — $2 \cdot 10^{-3}$; 7 — $5 \cdot 10^{-3}$; 8 — $1 \cdot 10^{-2}$; 9 — $2 \cdot 10^{-2}$ а/см²; а — КОН, б — NaOH, в — LiOH

напряжения в порах поверхностного слоя гидрооксида кобальта [2] ничтожно мало, η во всех изученных электролитах практически не зависело от $[\text{OH}^-]$. Полагаем, что именно этот вывод правильно характеризует рассматриваемое явление. Другое мнение авторов [3], по-видимому, связано с искажающим влиянием омического падения напряжения, особенно большого при работе с гальваническим Со-анодом [2].

Таким образом, опытный материал в NaOH и LiOH, как и в КОН [2], охватываемый уравнением $\eta = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln i$, подтверждает [1, 2] наличие лимитирующей стадии образования высшего окисла:



Влияние катионов Li^+ , Na^+ и K^+ на η зависит от концентрации растворов (таблица). По-видимому, имеет место внедрение катиона щелочи в решетку поверхностных окислов анода [4], что изменяет каталитические свойства поверхности анода.

Влияние природы и концентрации щелочи на кислородное перенапряжение (МВ) на
Со-аноде при 25°

$i, \text{a/cm}^2$	7,5 М		5,0 М			2,5 М			1,0 М		
	КОН	NaOH	КОН	NaOH	LiOH*	КОН	NaOH	LiOH	КОН	NaOH	LiOH
$5 \cdot 10^{-5}$	249	276	260	281	288	277	282	284	271	286	279
$1 \cdot 10^{-4}$	266	295	276	298	306	293	299	301	289	304	297
$2 \cdot 10^{-4}$	284	314	294	314	326	311	318	323	309	324	316
$5 \cdot 10^{-4}$	308	339	317	340	352	336	342	350	335	354	343

* 4,7 М

$i, \text{a/cm}^2$	0,5 М			0,2 М			0,1 М		
	КОН	NaOH	LiOH	КОН	NaOH	LiOH	КОН	NaOH	LiOH
$5 \cdot 10^{-6}$	274	289	275	277	294	276	280	298	268
$1 \cdot 10^{-4}$	293	307	293	296	315	297	299	321	290
$2 \cdot 10^{-5}$	316	327	313	318	336	319	321	346	319
$5 \cdot 10^{-4}$	344	355	342	348	370	351	352	382	354

Лисичанский филиал Ин-та азотной промышленности
Кишиневский гос. университет

Поступила
29. VIII. 1960

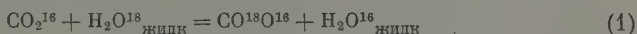
ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Турьян, И. А. Гершкович, Ж. прикл. химии, 28, 600, 1956.
2. И. А. Гершкович, Я. И. Турьян, Ж. физ. химии, 34, 2654, 1960.
3. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, Тр. ГИАП, 1, 222, 1953.
4. П. Д. Луковцев, Тр. Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 302.

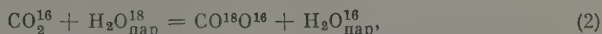
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА ОБМЕНОМ $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

*И. А. Семиохин, В. К. Коровкин,
Г. М. Панченков и Жуй Ши-чжуан*

Разделение изотопов кислорода по реакции



в термических условиях происходит медленно (за время порядка десятков минут) вследствие малой скорости гидратации CO_2 , которая определяет скорость изотопного обмена [1, 2]. Вряд ли можно предположить, что в термических условиях произойдет реакция



которая, по-видимому, должна проходить через диссоциацию молекулы CO_2 .

Известно [3], что даже при 2000°K , когда константа равновесия реакции (2) почти точно равна 1,00, CO_2 диссоциирует всего лишь на 2,0%. Степень диссоциации водяного пара при этой температуре составляет всего 0,6%. Интересно было исследовать реакцию (2) в условиях тихого разряда, где имеется целый «спектр» температур: «электронная», «ионная» и «молекулярная». В то время как электроны обладают в условиях тихого разряда температурой в десятки тысяч градусов и способны при столкновении с молекулами вызывать их диссоциацию, средняя молекулярная температура зависит от температуры воды, охлаждающей электроды, и не превышает обычно сотни градусов Цельсия. Благодаря этому явлению в условиях тихого разряда и получаются сверхравновесные концентрации эндотермических соединений (таких, как озон, перекись водорода и др.), отвечающие температурам, на несколько порядков отличающимся от молекулярных температур разряда.

Из литературных данных [4] известно, что в условиях коронного электрического разряда, близкого по своим свойствам к тихому электрическому разряду, наблюдается диссоциация CO_2 на 28,5%. Это отвечает температуре порядка 2600° [10], хотя молекулярная температура в разрядной зоне составляет всего несколько десятков градусов. Благодаря такому специфическому действию разрядов на химические реакции можно было ожидать, что реакция (2), по-видимому, будет происходить в той степени, в какой будет осуществляться диссоциация CO_2 , обусловленная электронным ударом, а значение коэффициента разделения должно отвечать молекулярной температуре разрядной зоны. Диссоциация CO_2 понижается в присутствии водяных паров, однако при больших скоростях потока газов она идет в значительной степени [5]. Вследствие этого, если проводить реакцию (2) в потоке, можно ожидать высоких степеней диссоциации CO_2 .

Предварительно при помощи метода Бигеляйзена и Майера [7] нами были вычислены значения констант равновесия K реакции (2) и, соответственно, коэффициентов однократного разделения α для тех температур, при которых предполагалось проводить реакцию. Как видно из таблицы, относительно высокие значения коэффициентов однократного разделения ($\alpha \geq 1,02$) в этой реакции могут наблюдаться вплоть до температур порядка 200° .

T°, K	293	313	333	353	373	423	473	600
$\alpha = K$	1,049	1,044	1,040	1,036	1,032	1,026	1,020	1,011

Если одновременно реакция будет протекать относительно быстро, она может иметь несомненный интерес, особенно при осуществлении ее в двухтемпературном режиме, когда обращение фаз происходит не за счет химической конверсии одного из реагентов, а при помощи обменного устройства, работающего при другой температуре и с другим коэффициентом разделения [8].

Для изучения реакции (2) в условиях тихого электрического разряда была собрана газоразрядная установка, похожая на описанную нами в одной из статей [6]. В качестве реактора использовался цельнопламенный стеклянный озонатор с газовым

зазором в 1 мм, высотой 600 мм и объемом 38,5 см³. Дозировка паров воды осуществлялась изменением температуры в барботере, через который до поступления в озонатор проходил предварительно нагретый углекислый газ. После озонатора была смонтирована система для конденсирования водяных паров, состоящая из двух змеевиков, охлаждаемых холодной водой, и ловушки, охлаждаемой сухим льдом. Мощность разряда и определялась из вольтамперных характеристик. Масс-спектрометрический анализ проводился по интенсивности пиков 44 и 46, пропорциональной концентрации молекул CO₂¹⁶ и CO₂¹⁶O¹⁸.

Коэффициент однократного разделения изотопов вычислялся следующим способом.

Предположим, что в образце-эталоны, в котором находится исходный CO₂, содержится n молекул CO₂¹⁶ и m молекул CO₂¹⁶O¹⁸. Отношение числа молекул CO₂¹⁶ к числу молекул CO₂¹⁶O¹⁸ в исходном CO₂ (эталоны) определяется из масс-спектрометрического анализа через отношение R интенсивностей пиков 44 и 46:

$$R_0 = \frac{n}{m}. \quad (3)$$

Поскольку общее число молекул CO₂ не меняется в ходе реакции (2), после реакции изотопного обмена в газовой фазе окажется $m + \Delta m$ молекул CO₂¹⁶O¹⁸ и, соответственно, $n - \Delta m$ молекул CO₂¹⁶.

В образце газа, отобранном после проведения реакции (2), в ходе которой объем не меняется, при определенных условиях

$$R = \frac{n - \Delta m}{m + \Delta m}. \quad (4)$$

Отношение R_0/R дает изменение содержания изотопа O¹⁸ в углекислом газе *. Чтобы вычислить значение α , надо знать еще изменение изотопного состава водяного пара в ходе реакции (2). Однако в тех случаях, когда трудно масс-спектрометрическим путем определить изотопный состав в одном из реагирующих веществ, как, например, непосредственно в воде, можно вычислить коэффициент однократного разделения из соотношения концентраций реагентов. Пусть a — число молекул водяного пара, приходящихся на одну молекулу углекислого газа. Тогда при одинаковом начальном изотопном составе H₂O и CO₂ отношение числа молекул H₂O¹⁶ и H₂O¹⁸:

$$R'_0 = \frac{an}{am} = R_0. \quad (3')$$

После проведения реакции обмена в водяном паре произойдет изменение числа молекул H₂O¹⁶ и H₂O¹⁸ на величину Δm , так что их отношение будет равно

$$R' = \frac{an + \Delta m}{am - \Delta m}. \quad (4')$$

Коэффициент однократного разделения по определению будет равен

$$\alpha = \left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{CO_2} : \left(\frac{O^{18}}{O^{16}}\right)_{H_2O} = \frac{[CO_2^{16}O^{18}]}{[CO_2^{16}]} \cdot \frac{[H_2O^{18}]}{[H_2O^{16}]} = \frac{R'}{R}. \quad (5)$$

При помощи формул (3) и (4) выразим значение R' через R и R_0 , тогда

$$R' = \frac{aR_0(R+1) + (R_0 - R)}{a(R+1) - (R_0 - R)} \quad (6)$$

и

$$\alpha = \frac{aR_0(R+1) + (R_0 - R)}{R\{a(R+1) - (R_0 - R)\}}. \quad (5')$$

Как видно из этого уравнения, для вычисления α достаточно знать соотношение концентраций реагирующих веществ a и изменение изотопного состава в одном из реагирующих веществ (R_0 и R).

Большинство опытов проведено при температуре стенок озонатора 84°, часть опытов проведена при 55°. Общая скорость потока смеси, приведенная к нормальным условиям, варьировалась от 7 до 85 л/час. Величина $a = n_{H_2O}/n_{CO_2}$ менялась от 1 до 5,8. Опыты проведены при разных давлениях: 150, 200, 250 и 300 мм рт. ст.

На основании полученных данных пока трудно судить о какой-либо зависимости однократного коэффициента разделения α и времени обмена от давления и состава

* При малых концентрациях O¹⁸ в газе [9].

смеси. В то же время опыты показали, что при повышении температуры от 55 до 84° среднее значение α увеличивается от 1,015 до 1,025, а время обмена в обоих случаях составляет примерно 1—3 сек., т. е. обмен происходит чрезвычайно быстро.

Нами продолжается работа по исследованию влияния разных факторов на величину коэффициента однократного разделения и на время достижения стационарного состояния.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.XI.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Urey, G. A. Mills, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1019, 1940.
 2. W. T. Boyd, R. R. White, Ind. Eng. Chem., **44**, 2202, 1952.
 3. Справочник химика, Госхимиздат, М.—Л., т. 3, 1952, стр. 8—12.
 4. G. L. Wendt a. M. Farnsworth. J. Amer. Chem. Soc., **47**, 2494, 1925.
 5. F. Fischer, H. Kuster u. K. Peters, Brennstofchemie, **11**, 300, 1930.
 6. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин, А. В. Борисов, Ж. физ. химии, **33**, 1933, 1959.
 7. J. Biegeleisen, M. G. Mayer, J. Chem. Phys., **15**, 261, 1947.
 8. М. Бенедикт, Т. Пигфорд. Химическая технология ядерных материалов, Атомиздат, М., 1960, стр. 457.
 9. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 56.
 10. А. Б. Шехтер, Химические реакции в электрическом разряде, ОНТИ, Л.—М., 1935, стр. 91.
-

**О СТАТЬЕ А. Д. БИКТАШЕВОЙ «О ПОЛИМОРФИЗМЕ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ»**

Редакцией Журнала физической химии было получено от А. Д. Бикташевой следующее письмо:

Уважаемая редакция!

Наша дальнейшая работа по изучению температурной зависимости свойств расплавов убедила нас в том, что аномалии в наших опытах вызывались выделением микрокристалликов на стенках ячейки. В опытах, исключающих возможность выделения твердой фазы, аномалии нами не наблюдались.

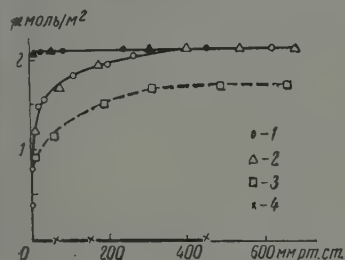
Бикташева А. Д.

10 мая 1961 г.

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕЖЕГО РАСКОЛА ГРАФИТА

Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев и Г. Г. Федоров

При расколе твердого тела в вакууме или инертном газе обнажается поверхность, содержащая высокую концентрацию ненасыщенных радикалов. Поверхность при этом будет обладать высокой реакционной способностью. Ранее [1] было показано, что графит, весьма инертный при обычных температурах, после диспергирования в жидком аргоне приобретает пирофорные свойства. Сильное разогревание графита, измельченного на вибрационной мельнице при его соединении с воздухом наблюдалось в [2]. Исследования свойств поверхности раскола твердого тела и ее взаимодействия с молекулами различных веществ представляют принципиальный интерес.



Удельные изотермы первичной химической адсорбции кислорода на поверхности свежего раскола образцов виброизмельченного графита с удельной поверхностью: 1—275; 2—400 м²/г; 3 — на образце, прогретом 50 час. при 300°; 4 — изотерма адсорбции на окисленном образце с удельной поверхностью 400 м²/г. Черные точки — десорбция

В настоящей работе была исследована химическая адсорбция кислорода на высокодисперсном графите, полученном измельчением исходного образца в атмосфере аргона. Тонкий помол осуществлялся в лабораторной вибромельнице (подробное описание вибромолола графита дано в [2]). В работе использовались два образца естественного графита, один из которых подвергался специальной очистке. Полученный после диспергирования порошок без соприкосновения с воздухом пересыпался в адсорбционную ампулку, которая подплавлялась к объемной установке. После откачки аргона производились измерения адсорбции кислорода при 25°. По окончании цикла адсорбционных измерений на окисленных образцах были измерены изотермы низкотемпературной адсорбции азота. Величины удельных поверхностей, рассчитанные из этих изотерм по БЭТ, составляли для обоих образцов соответственно 275 и 400 м²/г. Рассчитанные на единицу поверхности удельные изотермы адсорбции кислорода представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, удельные величины адсорбции кислорода на обоих образцах, различающихся как по чистоте, так и по величине удельной поверхности, укладываются на одну изотерму. Это указывает на хорошую воспроизводимость исходного состояния поверхности при применявшейся методике помола образца и его переноса в адсорбционную установку. Наблюдавшееся сильное поглощение кислорода высокодисперсным графитом, по-видимому, в основном обязано химической адсорбции кислорода на поверхности свежего раскола графита. Как известно, физическая адсорбция кислорода при этих температурах очень мала. Некоторая часть кислорода могла также сорбироваться на тонком порошке железа, который в количестве нескольких долей процента [2] неизменно присутствовал в измельченном на вибромельнице графите. С целью оценки этого эффекта были проведены контрольные опыты по адсорбции кислорода на размолотых в аргоне образцах высокодисперсного кремнезема, содержащего несколько десятков раз большее количество намолота железа. Количество химически адсорбированного кислорода в этих опытах не превышало 0,5% от величины наблюдаемой адсорбции на графите. Таким образом, примеси железа не играли особенной роли в химической адсорбции кислорода на графите. В области низких давлений установление адсорбционного равновесия наступало достаточно быстро, что указывает на низкую энергию активации процесса. Насыщение поверхности химически адсорбированным кислородом практически заканчивается при давлении, близком к атмосферному. Однако 80% от пол-

ного количества поглощенного кислорода адсорбируется уже при давлении ~ 100 мм. При дальнейшем увеличении давления адсорбция возрастает крайне медленно. Кинетика установления равновесия в этой части изотермы в десятки раз более длительна, чем в ее начальной части. По-видимому, столь малая скорость адсорбции связана не только с увеличением степени покрытия поверхности, но и с неоднородностью поверхности, наличием на ней участков с различной адсорбционной активностью [3]. Последующие измерения десорбции (рисунок) показали, что практически весь адсорбированный кислород необратимо адсорбировался на поверхности графита. После завершения первого адсорбционного цикла была проведена вторичная адсорбция кислорода уже на окисленном образце. Как и следовало ожидать, сколько-нибудь заметной адсорбции кислорода не наблюдалось (рисунок). При нагревании окисленного образца выше 100° в выделяющемся газе были обнаружены CO_2 , CO и кислород.

Детальные исследования [2] структуры и свойств тонкоизмельченного графита показывают, что при диспергировании достаточно сухого графита разрушение его кристаллов происходит по всем кристаллографическим направлениям. При таком разрушении обнажается большая поверхность, содержащая высокую концентрацию разорванных σ - и π -связей. Химическая адсорбция кислорода, по-видимому, обязана насыщению этих связей с образованием поверхностных химических окислов, подобно тому как это имеет место при окислении углерода, активированного при высоких температурах (эти вопросы подробно рассмотрены в [3]). Кроме того, в процессе измельчения происходит деформация кристаллической решетки графита в базисной плоскости, что может привести к увеличению активности π -электронов сопряженной системы связей и соответственно приведет к увеличению активированной химической адсорбции кислорода. Окисление поверхности раскола графита сопровождается выделением значительного количества тепла [1, 2]. Проведенные нами calorиметрические измерения интегральной молярной теплоты химической адсорбции привели к величине 100 ккал/моль, близкой к величине начальных теплот адсорбции на активированных при высоких температурах углях [3].

В настоящее время трудно сделать определенные выводы о механизме окисления поверхности и характера образующихся поверхностных окислов. Весьма перспективны в этом направлении проводимые в настоящее время исследования инфракрасных спектров и спектров электронного парамагнитного резонанса, а также исследования дифференциальных теплот адсорбции. Для проведения таких комплексных исследований весьма важным является вопрос о стабильности поверхности графита после его размола в аргоне. С этой целью были проведены измерения химической адсорбции кислорода на отдельных порциях одного и того же образца графита, выдерживаемых в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 10 и 30 дней при комнатной температуре. Сколько-нибудь заметного изменения адсорбционной активности при этом не наблюдалось. В том случае, когда одна из ампул в течение 50 час. прогревалась при 300° , наблюдалось снижение удельной адсорбции примерно на 20%. Некоторая часть активных центров могла быть насыщена за счет десорбции газов из стекла ампулки при ее нагревании. Возможно также, что благодаря увеличению подвижности в решетке при высокой температуре изменилась концентрация активных центров на поверхности.

Проведенные опыты свидетельствуют о хорошей стабильности поверхности при комнатных температурах, что позволяет использовать графит, размолотый в аргоне как удобный объект для выяснения механизма элементарных взаимодействий различных молекул с активными центрами поверхности. Проведение исследований при комнатных температурах, когда химическая адсорбция не осложнена хемосорбцией, делает эту систему удобной для изучения природы первичных адсорбционных центров. Значимость подобных исследований была подчеркнута в работе [3].

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Д. Соколову за постоянный интерес к этой работе.

Московский государственный университет
Физический факультет

Поступила
15. XII. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Веселовский, Г. Л. Орманская, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. Моск. ун-та, 1957, стр. 65.
2. Л. А. Фейгин, Канд. дис., М., 1958.
3. М. М. Дубинин, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. Моск. ун-та, 1957, стр. 9.

РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА УРАНА (IV)
И ЖЕЛЕЗА (II) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. Г. Фирсов и Б. В. Эршлер

Как известно, выход окисления при радиоллизе растворов Fe(II), не содержащих O_2 , равен 7,9 экв/100 экв и объясняется участием в окислении молекул H_2O_2 , радикалов OH и атомов H. В работе [1] установлено, что при радиоллизе обезгаженных растворов U(IV) выход окисления растет с концентрацией урана (IV) и достигает максимального значения ~ 5 экв/100 экв. Это значение близко к сумме окислительных эквивалентов только молекул H_2O_2 и радикалов OH. Таким образом, следует полагать, что атомы H лишь в незначительной степени участвуют в окислении урана (IV) при комнатной температуре. Такой же максимальный выход окисления, равный $\sim 5,0$, был найден и для растворов Ti(III) [2].

В настоящей работе показано, что при повышении температуры радиоллиза выход окисления U(IV) повышается и при 270—310° приближается к выходу окисления Fe(II). Таким образом, окисление урана атомами H, по-видимому, имеет место при повышении температуры.

При проведении опытов запаивные ампулы с обезгаженными растворами $U(SO_4)_2 + 0,8NH_2SO_4$ находились в автоклаве из титана, помещенном в источник Co^{60} . Автоклав имел электронагрев, его температура измерялась термонарой и в течение опыта поддерживалась с точностью 3—5°. Предварительно было установлено, что длительная выдержка растворов солей урана и железа при температурах опыта, но без действия радиации, дает незначительное окисление. При 16° интенсивность γ -радиации, поглощаемой растворами в автоклавах, была $1,00 \cdot 10^{19}$ экв/л·сек. При повышенных температурах скорость окисления Fe(II) определяли в отдельных опытах, помещая для этого в автоклавы ампулы с растворами сульфата Fe(II) + 0,8N H_2SO_4 без O_2 и вводя нагретые до нужной температуры автоклавы в γ -источник. Данные таких измерений приведены в таблице.

Скорость окисления не содержащих кислорода растворов Fe (II) и U (IV)
при повышенных температурах

t, °C	16	100	150	270	310
Скорость окисления Fe (II) в условных единицах	1*	1,05	1,08	1,13	—
$G_{Fe(III)}$ экв/100 экв	7,9**	8,3	8,5	8,9	—
$G_U(VI)$ экв/100 экв ***	4,9	6,2	6,8	8,2	8,7

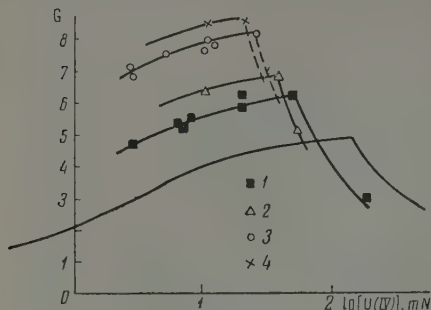
* Скорость окисления раствора сульфата Fe (II) при 16° принята за 1.

** $G_{Fe(III)}$ при 16° принят за 7,9. Значение $G_{Fe(III)}$ при повышенных температурах находили, умножая 7,9 на отношение скорости окисления при данной температуре к скорости его окисления при 16°, указанные во второй строке таблицы. При таком расчете очевидно, принимается, что количество излучения, поглощаемое раствором в источнике, пропорционально массе раствора, т. е. мало меняется при нагреве, хотя объем раствора с температурой растет, а его плотность падает.

*** В таблице приведены для урана только максимальные значения выходов окисления, найденные при достаточно высоких концентрациях раствора. Значения выходов при других концентрациях U (IV) см. на рисунке.

На рисунок приведена зависимость выхода окисления U(IV) от $\lg[U(IV)]$ при 100, 150, 270 и 310°. Нижняя кривая (16°) взята из работы [1]. С ростом температуры кривая зависимости G от $\lg[U(IV)]$ сдвигается влево, а значение G в максимуме возрастает и приближается к значению G для процесса окисления Fe (II) при комнатной температуре. Существование, что выходы окисления железа мало растут с температурой (таблица, строка 2), а выходы окисления железа и урана при высоких температурах становятся одинаковыми (таблица, строка 3 и 4).

Из этих данных следует, что реакция окисления Н-атомами при радиолизе не является специфичной только для Fe (II), как это казалось по имевшимся до сих пор публикациям; она имеет место и для U(IV) при повышенных температурах.



Зависимость выхода окисления U(IV) от его концентрации и температуры: 1 — 100°, 2 — 150°, 3 — 270°, 4 — 310°

Реакция окисления U(IV) Н-атомами, как видно из данных этой работы, требует значительной энергии активации. Наконец, очевидно, что количество радикалов и молекул, возникающих из воды при радиолизе и способных вступать в химические реакции, незначительно растет с температурой. Так, повышение температуры от 16 до 270°, которое должно было существенно ускорить все реакции акцепторов с радикалами, увеличило количество «эффективных» окислительных эквивалентов в растворах солей Fe(II) всего на 13%.

Поступила
30. I. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Фирсов, Б. В. Эршлер, Атомная энергия, 4, 343, 1958.
2. В. Г. Фирсов, Б. В. Эршлер, Докл. АН СССР, 138, 884, 1961.

ГРАФИТИРОВАННАЯ САЖА КАК АДсорбЕНТ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

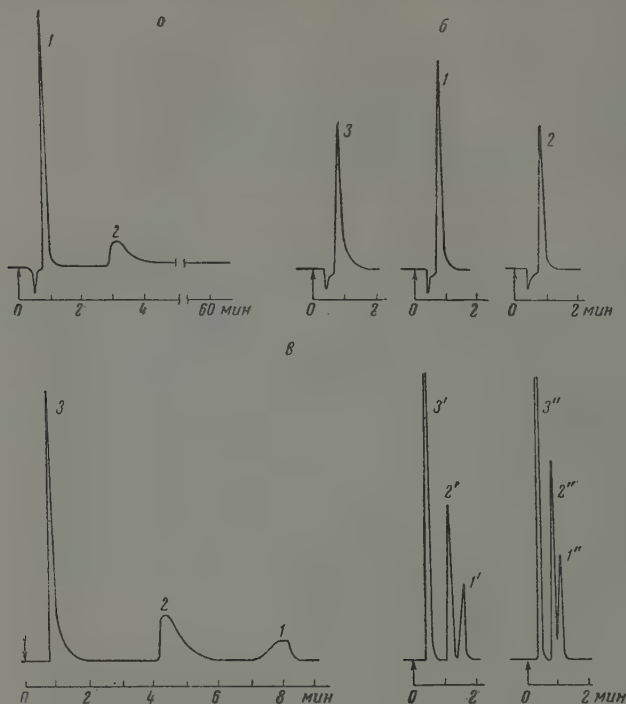
*В. С. Васильева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин,
Р. С. Петрова и К. Д. Щербакова*

В [1] мы обратили внимание на использование в газовой хроматографии адсорбентов с химически модифицированной поверхностью. Подобное модифицирование было применено для носителей неподвижных жидкостей — стеклянных капиллярных колонок [2] и огнеупорного кирпича [3]. В настоящей работе применялось геометрическое и химическое модифицирование силикагеля для использования в качестве носителя порошка другого твердого тела. Высокодисперсными телами с наиболее однородной поверхностью являются термические сажи, прокаленные около 3000° [4]. Кроме того, абсолютные величины адсорбции на сажах много больше, чем на других адсорбентах. Получить из таких саж таблеток, не вводя термически нестойкого связующего (см. [5]), затруднительно. Однако сажу можно ввести в крупные поры твердого носителя, как это сделано в [6] для определения удельной поверхности методом газовой хроматографии. Таким же способом можно ввести в колонку порошок адсорбента с однородной поверхностью в адсорбционном варианте газохроматографического анализа, причем в качестве носителя следует использовать крупнопористое тело с термически и химически стабильной и весьма слабо адсорбирующей поверхностью. Поэтому в качестве инертного «мешка» для графитированной сажи мы применили особо крупнопористый силикагель с весьма малой поверхностью, покрытой химически привитыми триметилсилильными группами. В таком модифицированном виде силикагель по своим адсорбционным свойствам, особенно по отношению к углеводородам, уже не мог конкурировать даже с термической сажью с малой удельной поверхностью.

Двухчасовая гидротермальная обработка в автоклаве при 350° снизила поверхность силикагеля до $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Электроно-микроскопические снимки показали, что составляющие скелет силикагеля глобулы и поры между ними сильно увеличались. Дальнейшая прививка к поверхности силикагеля триметилсилильных групп* привела к резкому снижению адсорбции [1]. В широкие поры такого модифицированного силикагеля была далее введена графитированная термическая сажа Т1 (3000°) [4] в количестве около 18% (после продувки и отсеивания). Наполненный сажью силикагель был введен в колонку хроматографа, где перед опытом прогревался в токе азота при 150° в течение 2 час. На рисунке а показаны хроматограммы смеси паров бензола, ацетона и *n*-гексана на геометрически модифицированном силикагеле с гидратированной поверхностью; на рисунке б — хроматограммы каждого из этих паров отдельно на силикагеле, модифицированном триметилсилильными группами; на рисунке в — хроматограммы смеси этих трех веществ при разных температурах на модифицированном силикагеле, несущем графитированную сажу. Из колонки с гидратированным силикагелем при 82° (рисунок а) через 46 сек. вышел *n*-гексан, через 3 мин. — бензол, а ацетон не вышел даже в течение часа; пик бензола резко несимметричен. Из колонки с триметилсилилированным силикагелем (рисунок б) эти три пара вышли быстро и почти одновременно (за 41–47 сек.). Из колонки с модифицированным силикагелем, несущим графитированную сажу (рисунок в), первым вышел ацетон (за 55 сек.), вторым — бензол (за 4,5 мин.) и лишь третьим — *n*-гексан (за 8 мин.) в соответствии с последовательностью теплот адсорбции. Было достигнуто хорошее разделение, причем последовательность пиков по сравнению с силикагелем с гидратированной поверхностью изменилась на обратную. Пик ацетона имеет несколько растянутый «хвост» за счет взаимодействия карбоксильной группы с оставшимися доступными для небольших молекул ацетона гидроксильными группами силикагеля-носителя. Форма же пиков бензола и *n*-гексана находится в соответствии с формой кривых зависимости теплот адсорбции от заполнения и формой изотерм адсорбции [4]: в случае бензола (выпуклая изотерма) фронт пика обострен и тыл растянут, а в случае *n*-гексана (вогнутая изотерма) — фронт растянут, а тыл несколько обострен. Таким образом, оправдывается предсказание теории хроматографии об обострении тыла пика при вогнутой изотерме. При более высоких температурах пики становятся более узкими и, в соответствии с теорией, сохраняется отношение

* Опыты И. В. Борисенко.

ширины полосы к времени удерживания. Исследование хроматограмм индивидуальных паров бензола и гексана при пяти температурах позволило оценить из зависимости логарифма времени удерживания от обратной температуры теплоты их адсорбции на графитированной саже, оказавшиеся в соответствии с калориметрическими данными.



a — хроматограмма смеси паров: 1 — *n*-гексана, 2 — бензола и ацетона на силикагеле с гидратированной поверхностью при 82° (пик ацетона не появился за 60 мин.); *б* — хроматограмма индивидуальных паров: 1 — *n*-гексана (время выхода 43 сек.); 2 — бензола (время выхода 47 сек.) и 3 — ацетона (время выхода 41 сек.) на триметилсилированном силикагеле при 82°; *в* — хроматограммы смеси паров: 1 — *n*-гексана, 2 — бензола, 3 — ацетона при 82°; *г* — *n*-гексана, 2' — бензола, 3' — ацетона при 132°; *д* — *n*-гексана, 2'' — бензола и 3'' — ацетона при 147° на графитированной саже, несомой триметилсилированным силикагелем. Хроматограф фирмы Гриффин и Джордж, стеклянная колонка диаметром 6 мм, длина заполненной части 89 см, размер зерен силикагеля 0,25–0,5 мм, газ-носитель — азот, объемная скорость на входе — 45 мл/мин, давление на входе — 734 мм, на выходе — 662 мм (при 82°); объем пробы паро-воздушной смеси (для *a* и *б*) — 0,5 мл насыщенного пара каждого вещества, жидкой смеси (для *в*) — 0,75 мкл при одинаковом содержании компонентов

Таким образом, применение модифицированных адсорбентов с малой и слабо адсорбирующей поверхностью и однородной глобулярной структурой скелета в качестве носителей тонких порошков твердых тел оказалось весьма удобным как для газоадсорбционного варианта хроматографических анализов, так и для быстрого физико-химического исследования самих этих порошков. Модифицированные так силикагели могут служить, конечно, и прекрасными носителями для жидких неподвижных фаз.

Лаборатория адсорбции и газовой хроматографии
химического факультета
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступила
16. V. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев и др., Докл. АН СССР, 129, 131, 1959; 136, 852, 1961; Сб. Gas-Chromatographie, 1959, Akademie-Verlag, Berlin, S. 198; Коллоидн. ж., 22, 671, 1960.
 2. А. В. Киселев, В. И. Калмановский и др., Ж. физ. химии, 35, 1386, 1961.
 3. J. Bohemen, Stanley H. Langer, R. H. Perrett, J. H. Purnell, J. Chem. Soc., 2444, 1960.
 4. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 35, 233, 1961.
 5. F. T. Eggertsen, H. S. Knight, S. Groennings, Analit. Chem., 28, 303, 1956.
 6. E. Cremer, Angew. Chemie, 71, 512, 1959.
-

РЕЦЕНЗИИ

КРАТКИЙ СПРАВОЧНИК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Составители: Н. М. Барон, Э. И. Квят, Е. А. Подгорная.

А. М. Пономарева, А. А. Равдель, З. Н. Тимофеева.

Под редакцией К. П. Мищенко и А. А. Равделя.

Ленинград, Госхимиздат, 1959 г. Тир. 50 000

В конце 1959 г. вышел «Краткий справочник физико-химических величин» (изд. 3-е, дополненное), предназначенный для студентов вузов и техникумов, аспирантов и преподавателей. Рецензируемый справочник может быть использован также как научными работниками исследовательских институтов, так и сотрудниками ряда производственных лабораторий.

В 3-м, дополненном, издании, составляющем 123 страницы, приведен главным образом цифровой фактический материал, расположенный в 80 таблицах (2 из которых иллюстрированы диаграммами и схемами, а 2 последние занимает «Греческий алфавит» и «Литература к таблицам»).

В «Кратком справочнике физико-химических величин» сосредоточен довольно значительный для одготомника фактический материал по главнейшим вопросам физической химии, детально рассмотренный в рецензиях на предыдущие издания [1, 2], поэтому, не задерживаясь на разборе его содержания, остановимся лишь на вопросах, относящихся к новому изданию.

В 3-е, дополненное, издание внесены существенные изменения в таблицах по радиоактивности и ядерным реакциям, по термодинамическим величинам и фотохимическим реакциям. Запово введена весьма важная и полезная, особенно при работе с радиоизотопами, таблица — «Защита от радиоактивных воздействий», содержащая ценные данные о предельно допустимых дозах ионизирующих излучений и допустимых концентрациях радиоактивных веществ в рабочих помещениях и открытых водоемах.

Добавлен «Греческий алфавит».

Табл. 28 дополнена практически важным VIII разделом — «Приближенный расчет стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий органических веществ в идеализированном газовом состоянии».

Почти все остальные таблицы вновь откорректированы и расширены.

Таким образом, настоящее издание довольно значительно дополнено новыми справочными данными, отражающими современный уровень физико-химической науки. Польза не подчеркнуть и отдельные недочеты нового издания и, в первую очередь, тот досадный факт, что большая часть погрешностей, вскрытых во 2-м издании [3], осталась в 3-м издании.

Таковы, например, замечания: о путанице с классифицированием таких соединений, как окись и двуокись углерода, сероуглерод [относимых составителями то к классу неорганических соединений (стр. 38), то к органическим веществам (стр. 81)]; о сокращении в этом издании устаревшего названия «галойдсодержащие» и «галойдпроизводные» (стр. 37, 40) вместо общепринятого термина «галогенопроизводные».

То же самое относится к неправильности округления плотности натрия (стр. 47) и некоторых других уже отмеченных неточностей, требующих исправления (в этом издании справочника).

Кроме того, следует отметить методически неверную транскрипцию химических формул муравьиного и уксусного альдегидов (стр. 40), которые вследствие этого неискушенный читатель отнесет по ошибке к третичным спиртам.

Такой же непонятной покажется «двойственная» природа цинистого водорода, по воле составителей относящегося то к неорганическим (стр. 35), то к органическим соединениям (стр. 64, 81).

Вызывает сомнение и безоговорочное причисление к категории газов таких металлов, как ртуть и кадмий (стр. 49, табл. 26), а в табл. 11 — искажение химических символов тория и фосфора (р вместо Р).

Таковы в основном погрешности рецензируемого справочника.

В заключение следует отметить, что новое издание может быть эффективно использовано как при экспериментальной работе в лаборатории, так и при теоретических физико-химических расчетах (конечно, при условии устранения всех его недостатков и внесения необходимых коррективов).

И. Г. Филатов

Поступила
7. III. 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. физ. химии, 30, 237, 1956.
 2. Ж. прикл. химии, 31, 967, 1958.
 3. Ж. прикл. химии, 31, 967, 1958.
-

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ С. С. ВОЮЦКОГО «АУТОГЕЗИЯ
И АДГЕЗИЯ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ»*Б. В. Дерягин и В. П. Смилга*

Книга С. С. Воюцкого «Аутогезия и адгезия высокополимеров» посвящена одному из наиболее актуальных вопросов современной физико-химии, имеющему большое значение для практики. Безусловным достоинством книги является широкий охват экспериментального материала и обилие важных сведений. Следует особо отметить, что весь материал сообщается в весьма доступной форме и вместе с тем на высоком научном уровне. Поэтому монография безусловно отвечает своей цели и должна способствовать повышению теоретического уровня инженерных работников, сталкивающихся в своей практике с проблемами адгезии.

Можно с уверенностью сказать, что каждый, занимающийся адгезией полимеров, найдет в монографии С. С. Воюцкого много полезного. При этом, как нам кажется, хотя в ряде случаев трактовка экспериментальных данных представляется спорной, это обстоятельство не следует относить к недостаткам книги. Когда речь идет о такой сложной и пока еще недостаточно исследованной проблеме, как адгезия, естественно, следует избегать категорических утверждений.

Во избежание недоразумений следует заметить, однако, что рецензируемую книгу нельзя рассматривать как обобщающую монографию по проблеме адгезии, и в этом смысле заглавие не вполне соответствует содержанию.

Во-первых, удельный вес теоретического материала, предлагаемого в монографии, сравнительно невелик, а во-вторых, большинство экспериментального материала, приведенного в книге, осмысливается только с точки зрения диффузионной теории адгезии, что представляется односторонним. Вообще надо отметить, что автор переоценивает роль диффузионных процессов в явлениях адгезии. По существу, диффузионный механизм может играть основную роль только в случае аутогезии или при адгезии совместимых полимеров. Когда речь идет об адгезии полимеров к таким объектам, как металл, стекло или твердые пластмассы, проникновение сегментов полимерных молекул в толщу материала имеет глубину порядка монослоя, и о диффузии как таковой говорить явно невозможно.

То, что книга написана «с единой точки зрения», нельзя считать ее достоинством, так же как изложение в одной книге и волновой и корпускулярной природы света не является недостатком книги.

Достоинством работы является не освещение с единой точки зрения явлений адгезии, а последовательное описание широкой группы адгезионных явлений с теоретической точки зрения, освещающей их важнейшую сторону. Следует также подчеркнуть, что рассмотрение адгезии с точки зрения диффузионного механизма является существенно феноменологическим, указывая на процесс, приводящий по сути к переходу адгезионной связи в когезионную, оставляя в стороне механизм когезионного разрушения и природы когезионной прочности.

В других случаях адгезия как явление специфическое, отличное от когезии, сохраняется, как и проблема адгезионной прочности. При этом адгезия будет особенно велика, если она обязана действию химических сил.

Когда эта связь имеет донорно-акцепторный характер, на контакте образуется двойной электрический слой и феноменологически закономерности адгезии описываются тогда электрической теорией адгезии.

Впрочем, следует заметить, что возникновение двойного электрического слоя может быть обусловлено и другими причинами. Автор уделает место электрической теории адгезии, однако не только недостаточно четко показывает, что образование двойного слоя, как правило, обусловлено химическими взаимодействиями между контактирующими телами, но, скорее, дает повод противопоставлению химического и электрического механизма адгезии.

Следует также предостеречь от противопоставления электрической и диффузионной теории адгезии: они рассматривают совершенно различные стороны явлений, относительно важность которых различна для различных систем.

Можно также указать, что, вероятно, по недомолву в книге отсутствуют ссылки на серию отечественных работ, посвященных электронному механизму образования двойного слоя и его роли в адгезии. Очень мало внимания уделяется и тем случаям, когда адгезия связана с образованием гомеоплярной химической связи. Между тем можно повторить, что вопрос о характере сил, обуславливающих адгезию

должен находиться в центре внимания, причем особый интерес вызывают те случаи, когда взаимодействие не ограничено силами Ван-дер-Ваальса.

В ряде случаев стремление не перегружать книгу теоретическим материалом наносит ущерб ясности изложения. Это относится, например, к изложению теории Тейлора и Рутцлера (гл. VIII, § 4). Упомянув о различных вариантах так называемой адсорбционной теории адгезии, автор по существу отказывается от их критического анализа, ограничиваясь аннотированием работ. В такой форме это мало что дает.

Однако указанные недостатки, конечно, не могут изменить общей оценки. Книга в целом безусловно полезна, оригинальна и ее появление очень своевременно.

ХРОНИКА

ПЕРВАЯ ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КАЛОРИМЕТРИИ

17—20 января 1961 г. на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова была проведена Первая всесоюзная конференция по калориметрии. Конференция была организована Комиссией по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР химическим факультетом МГУ, Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР и Комитетом по делам мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР.

На конференции было заслушано 25 докладов и 23 кратких сообщения. Большинство докладов и некоторые краткие сообщения носили обзорный характер и ставили задачей ознакомить участников конференции с общим состоянием калориметрических работ в данной лаборатории или исследовательской группе и ближайшими перспективами их развития. В других сообщениях докладывались наиболее интересные калориметрические работы*.

В первом докладе В. А. Киреев (Москва) отметил возрастающую роль калориметрии в развитии химической термодинамики и подчеркнул необходимость развития калориметрических исследований в СССР. Несмотря на наличие значительного числа научно-исследовательских лабораторий, общий масштаб калориметрических работ не соответствует возросшей потребности науки и техники в калориметрических данных. Для преодоления этого несоответствия необходимо резкое увеличение масштаба и дальнейшее совершенствование методов калориметрических исследований, которые являются основой всех работ в области химической термодинамики.

В. А. Медведев (Москва) сделал краткое сообщение о подготовке к составлению фундаментального справочника термодинамических величин, включающего по возможности полный набор имеющихся в литературе и критически отобранных данных.

Б. Н. Олейник (Ленинград) доложил о работах, имеющих целью получение бензойной кислоты высокой степени чистоты и установление ее теплоты сгорания с высокой точностью. Бензойная кислота, получаемая во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии, имеет чистоту не менее 99,99%. Создается новая аппаратура, которая позволит еще более повысить чистоту кислоты.

В докладе С. М. Скуратова (Москва) были обобщены результаты работ по определению теплот сгорания органических соединений, проведенных группой сотрудников лаборатории термохимии. Значение ΔH сгорания определены для большого количества (около ста) соединений. Докладчик подчеркнул необходимость развития работ в этой области, так как лаборатория термохимии МГУ является единственной лабораторией в СССР, проводящей систематические определения теплот сгорания.

С. И. Дракин (Москва) сообщил о термохимических исследованиях, проводящихся на кафедре общей и неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. Основными направлениями этих работ являются: 1) изучение теплосодержания смешанных растворов электролитов; 2) измерение теплот растворения; 3) исследования в области термохимии селенатов, селенидов и сульфидов; 4) термографическое изучение аллотропных модификаций серы.

К. Г. Хомяков (Москва) рассказал о работах по высокотемпературной калориметрии на кафедре общей химии МГУ, где изучались энергетические свойства высококоэрцитивных сплавов, сплавов магния с кремнием, энthalпии образования ферритов и кинетика процессов окисления и восстановления.

О работах проблемной лаборатории термодинамики и строения растворов Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности по термохимии водных и неводных растворов электролитов рассказал К. П. Мищенко. Термохимические работы этой лаборатории проводятся в температурном интервале от -6 до 75°C ; они состоят в основном в измерении интегральных теплот растворения, теплот разведения и теплосодержания различных систем.

К. Б. Яцимирский (Иваново) сообщил о систематических исследованиях термодинамики реакций с участием комплексонов.

В докладе С. М. Ария (Ленинград) были рассмотрены основные результаты и методика калориметрических исследований, ведущихся в ЛГУ в двух направлениях:

* В тексте указаны лишь фамилии докладчиков.

а) изучение соединений переменного состава (главным образом в системах металл — кислород); б) изучение явления вторичной периодичности энтальпий образования бинарных соединений элементов главных групп периодической системы. При калориметрических измерениях применялись: вакуумный калориметр для определения теплот сгорания, массивный калориметр для определения средних теплоемкостей при высоких температурах и адиабатический калориметр для определения истинных теплоемкостей при высоких температурах с автоматическим поддержанием адиабатических условий.

В. А. Латышева (Ленинград) доложила о термохимических работах кафедры неорганической химии ЛГУ. Основные направления этих работ: определение энтальпий образования и теплоемкостей галогенидов и оксигалогенидов тяжелых металлов, определение энтальпий образования двойных солей, образованных галогенидами различных элементов, определение энтальпий образования галогенидных комплексов элементов группы цинка в водном растворе; определение ΔH реакций окисей и гидроксидов элементов второй группы периодической системы с растворами галогеноводородных и хлорных кислот; определение энтальпий образования тройных растворов электролитов типа $Me^{II}X_2 - Me^I X - H_2O$, где Me^{II} — ион элемента II группы, Me^I — ион щелочного металла или водорода, X — ион галогена или ClO_4 .

В докладе Б. Ф. Ормонта (Москва) было обрисовано современное состояние термохимии соединений переменного состава и сообщены результаты некоторых работ, проведенных в этой области. Большое внимание было уделено вопросу о фазовой характеристике систем и о требованиях, предъявляемых к рентгеновскому фазовому анализу при исследовании фаз переменного состава.

В. П. Колесов (Москва) доложил о работе лаборатории термохимии МГУ по определению стандартных энтальпий образования некоторых неорганических соединений, главным образом соединений бора, фтора, перхлоратов и пикратов.

Г. Л. Гальченко (Москва) сообщил об отдельных методиках и аппаратуре, примененной в этих калориметрических исследованиях. Были описаны конструкции калориметрических бомб, применяемых для определения ΔH сгорания органических веществ, включая фторорганические соединения, малогабаритные печи, помещенные в калориметрические бомбы для подогрева образцов при проведении реакций с кислородом, азотом и хлором, герметичный калориметр с магнитной мешалкой для определения ΔH реакций, инициируемых электрической дугой, и некоторые другие приборы.

В. А. Соколов (Москва) доложил о калориметрических работах лаборатории химии и термодинамики расплавленных сред ИОНХа АН СССР, которые посвящены в основном исследованию теплоемкости и теплот превращения однокомпонентных систем в области высоких температур. Были подробно описаны новые калориметры: калориметр для измерения истинной теплоемкости до 700° методом прямого нагрева и микрокалориметр (объем $1,8\text{ см}^3$) для измерения теплоемкости до температуры кипения азота. Вопросы, связанные с определением температуры превращения веществ в этих работах, были подвергнуты анализу в кратком сообщении Н. Е. Шмидт.

Шесть сообщений были посвящены определению теплоемкостей при низких температурах.

А. А. Сляккин (Москва) доложил о результатах измерения теплоемкости бензойной кислоты в интервале $4-407^\circ\text{ К}$. В области международной температурной шкалы полученные результаты совпадают в пределах $0,1-0,2\%$ как с данными Фурукава, так и с данными Веструма. Однако в интервале $20-90^\circ$ различие с американскими данными составляет $0,5-0,6\%$. Есть основания предполагать, что эти отклонения обусловлены различием температурных шкал. Ближе 16° К расхождения возрастают, достигая 10% в интервале $6-10^\circ\text{ К}$. И. В. Сочава (Ленинград) рассказала об измерении теплоемкости нескольких линейных органических полимеров: полиэтилена, политрифторэтилена, поливинилового спирта, полиметилметакрилата и полистирола в интервале температур $16-200^\circ\text{ К}$. Для всех исследованных полимеров при очень низких температурах существует значительный интервал (порядка 100°), где температурная зависимость теплоемкости близка к линейной. О работе кафедры физики Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева по определению теплоемкостей соединений с ценными или сложными структурами доложил А. А. Романовский.

О. П. Саморуков (Москва) сообщил об измерении теплоемкостей метилспланов при низких температурах. И. Е. Пауков (Москва) доложил об измерении теплоемкостей четырех лактамов, а также полнкарполактама и полиантолактама при низких температурах с последующей оценкой величины ΔZ реакции полимеризации при стандартной температуре. В. П. Колесов (Москва) сообщил о конструкции калориметра малого объема (10 мл) для измерения теплоемкостей при низких температурах.

Сообщение А. В. Воронель (Москва) было посвящено измерениям теплоемкостей C_2 жидкостей вблизи критической точки. Была подробно описана конструкция прибора, особенностью которого состояла в сочетании небольшого веса калориметра с высокой прочностью. Это позволило работать при давлении, достигающем 60 атм , причем теплоемкость пустого калориметра была существенно меньше теплоемкости

образца. Достижение равновесия вблизи критической точки ускорялось переменной емкостью содержимого калориметра небольшой магнитной мешалкой.

Г. И. Березин (Москва) доложил об устройстве калориметра, предназначенного для измерения теплотемкости порошкообразных и жидких тел и адсорбционных систем относительным методом. Метод основан на выравнивании скоростей нагревания двух тел с неизвестной и известной теплотемкостью. Разность температур двух тел отмечается спиральной батареей, состоящей из 1000 термоэлементов.

Пять сообщений были посвящены определению теплотемкостей при высоких температурах. П. Б. Кантор (Харьков) охарактеризовала калориметрическую установку для измерения энтальпии веществ в интервале 970—2800° К методом смешения и сообщила о результатах измерения энтальпии и теплотемкости бериллия, окиси бериллия, кремния и корунда. Сообщение об измерениях энтальпий титана и пяти силицидов железа сделал Р. П. Кренцис (Свердловск). Измерения проводились методом смешения в двух адиабатических калориметрах: негерметичном и вакуумном в интервале 0—1650°. Теплотемкость отдельных силицидов железа была измерена от 55 до 300° К в калориметре конструкции П. Г. Стрелькова. Т. П. Резухина (Москва) сообщила об измерении теплотемкости некоторых окислов и солей методом смешения при температурах 0—800°. В. Б. Глупикова (Ленинград) сделала сообщение об адиабатическом вакуумном калориметре для измерения истинных теплотемкостей порошкообразных огнеупорных материалов до 1100°. В. Я. Чеховской (Москва) рассказал об устройстве калориметра для измерения теплотемкости методом смешения от 500 до 2000° и о результатах измерения теплотемкости корунда.

Два доклада были посвящены калориметрическим методам, основанным на измерении теплообмена калориметра со средой. Ю. П. Барский (Москва) изложил теорию метода и привел примеры его применения для ряда калориметрических измерений при высоких и средних температурах. В. А. Бакаев (Москва) сообщил о калориметре, в котором использован метод измерения теплообмена со средой. Калориметр применен для измерения теплотемкости адсорбционной воды в интервале от —150 до 100°.

Доклад Ю. М. Гертмана (Свердловск) был посвящен применению методов высокотемпературной калориметрии для определения ΔH образования жидких сплавов кремния с титаном, ванадием, хромом, железом, кобальтом, никелем и ниобием. Проведенные измерения позволили сделать вывод о значительном сохранении ближнего порядка в расплавах вблизи температуры плавления.

Н. Н. Федосьев (Ростов) доложил об определении теплот некоторых реакций в твердой фазе. Реакции проводились в калориметрической бомбе, причем исходные вещества смешивались с углеродом. Таким методом были определены энтальпии образования некоторых метатитанатов, цирконатов, силикатов и алюминатов. Ю. М. Голутвин (Москва) сделал сообщение о теплотах образования и характере химических связей в силицидах переходных металлов. Сообщение Т. П. Резухиной (Москва) было посвящено определению энтальпий образования некоторых окислов, а также некоторых вольфраматов и титанатов путем сжигания металлов, их окислов или же смесей металлов с вольфрамом или титаном в калориметрической бомбе.

Два доклада были посвящены в основном расчетным методам. В. П. Васильев (Иваново) предложил метод расчета относительных парциальных молярных теплотодержаний из коэффициентов активности. В. П. Васильев сообщил также о результатах измерения ΔH растворения нитрата кадмия в водных растворах нитратов лития, калия, аммония и в растворах азотной кислоты. Приближенный метод расчета энтальпий образования неорганических соединений, основанный на сопоставлении соединений, сходных по химическому строению, был изложен Л. А. Резицким (Москва).

Доклад Г. Г. Муттика (Москва) был посвящен описанию калориметра для измерения дифференциальных теплот адсорбции. Конструкция калориметра позволяет проводить опыты продолжительностью до 3 час. Термометрическая чувствительность калориметра $1 \cdot 10^{-5}$, что соответствует калориметрической чувствительности 0,001 кал. К. А. Шарифов (Баку) сообщил о методе синтеза бинарных полупроводниковых соединений в калориметрической бомбе с одновременным определением ΔH реакции. Для перемешивания реакционной смеси внутри бомбы введен небольшой электромотор. Конструкция микрокалориметра для определения теплот сгорания была темой сообщения В. В. Пономарева (Москва). Калориметр представляет собой металлический шар и допускает покачивание с размахом в 180°. Внутри массивного калориметра помещается микробомба с внутренним объемом ~ 20 мл.

Сообщение В. П. Скрипова (Свердловск) было посвящено определению избыточной энтальпии растворов обычной и тяжелой воды.

Обзор, посвященный принципам конструирования и основным особенностям калориметров Кальве, был сделан В. А. Холлер (Москва).

Четыре сообщения были посвящены вопросам автоматизации калориметрических измерений. А. П. Кубанцев (Москва) сообщил о применении дифференциальных калориметров для измерения интегральных тепловых эффектов и изучения кинетики длительных процессов. Для автоматического измерения тепловой мощности применено электронное устройство, обеспечивающее стабильную работу установки в течение длительного периода времени. Калориметр применен как в работе при постоянной

температуре, так и при программном нагреве от температуры жидкого азота до $+400^{\circ}$. Другая схема автоматизации дифференциального калориметра, предназначенного для измерения тепловых эффектов длительных процессов и для изучения кинетики этих процессов по выделению тепла, была подробно изложена Ю. И. Рубцовым (Москва). Я. А. Крафтахер (Москва) описал схему автоматического поддержания адиабатических условий, применяемую при измерении теплоемкости при низких температурах. Схема основана на использовании фотоспротивлений, которые через зеркальные гальванометры принимают сигналы и от термопар. Я. В. Васильев (Ленинград) описал способ стабилизации мощности тока, питающего электрическую печь, с точностью 0,01%. Такая высокая степень стабильности позволяет весьма точно учесть энергию, не связанную с изучаемым процессом, например, при подогреве образцов до температур реакции.

Сообщение А. Ф. Воробьева (Москва) было посвящено вопросу учета влияния побочных процессов, имеющих место при некоторых калориметрических измерениях.

На заключительном заседании конференции состоялась общая дискуссия и были приняты решения, направленные на повышение уровня калориметрических работ и на укрепление связей между отдельными лабораториями.

*С. М. Скуратов,
В. П. Колесов*

РЕШЕНИЯ ПЕРВОЙ ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО КАЛОРИМЕТРИИ*

Конференция отмечает возросшую роль калориметрических методов исследования для изучения химических, физико-химических и физических свойств веществ, кинетики различных процессов и получения экспериментальных данных, важных в теоретическом отношении и необходимых для практического использования.

В настоящее время в ряде вузов и научно-исследовательских институтов Москвы, Ленинграда, Свердловска, Ростова-на-Дону и других городов имеются калориметрические лаборатории, располагающие опытными, высококвалифицированными кадрами и ценным научным оборудованием. Калориметрия применяется также во многих производственных лабораториях.

Конференция показала значительный объем работ советских ученых по использованию и развитию методов калориметрии, большую ценность и высокий теоретический и экспериментальный уровень выполненных и проводящихся исследований.

Однако имеющиеся калориметрические лаборатории и отдельные калориметрические группы до сих пор еще слабо координируют свои исследования и в недостаточной мере обмениваются достигнутым опытом. Это снижает эффективность работы, что совершенно недопустимо, так как потребности науки и новой техники в данных, получаемых калориметрическими методами, удовлетворяются все еще в совершенно недостаточной мере.

Развитие и внедрение крайне необходимых для науки и промышленности калориметрических методов тормозится из-за: а) отсутствия серийного выпуска уже разработанных калориметров для решения типовых задач (определения теплот горения, низкотемпературной теплоемкости и т. д.), стандартных узлов калориметрической аппаратуры, многих видов измерительных и вспомогательных приборов (например, ртутно-стеклянных калориметрических термометров высокой чувствительности, термометров сопротивления для низких температур, ртутных термоконтакторов высокой чувствительности для регулирования температуры и т. п.); б) отсутствия организованных исследований по разработке вариантов типовой аппаратуры для решения стандартных задач, стандартных узлов калориметрической аппаратуры, автоматических регуляторов температуры и записывающих устройств, специально для целей калориметрии, узлов для автоматизации калориметрических измерений; в) недостаточного выпуска оборудования для вспомогательных исследований, в частности, аппаратуры для определения фазового и химического состава изучаемых продуктов химическими, физическими и физико-химическими методами.

Подготовка кадров специалистов по калориметрии проводится все еще в недостаточном масштабе.

Для улучшения организации калориметрических исследований и обеспечения быстрого внедрения и развития методов калориметрии конференция считает необходимым проведение следующих мероприятий:

1. В области координации исследований и обмена опытом работы: а) развивать работу межинститутских коллоквиумов по проблемам, решение которых связано с широким использованием калориметрических методов исследования;

б) организовать при термохимической лаборатории имени В. Ф. Лугинина в МГУ постоянно действующий межинститутский коллоквиум по общим вопросам калориметрии;

* Текст решений подготовлен Г. Л. Гальченко и А. Ф. Воробьевым по поручению Оргкомитета Конференции.

в) регулярно через два года проводить Всесоюзную конференцию по калориметрии. Вторую конференцию (1963 г.) предполагается провести в Ленинграде;

г) всем калориметрическим лабораториям и группам направлять в лабораторию термодинамики МГУ аннотацию по выполненным и включенным в план работ, а также отписки статей, вышедших из печати.

Срок послышки этих материалов — 1 апреля 1961 г. в дальнейшем — 1 февраля каждого следующего года.

Просить Уральский политехнический институт организовать ежегодное издание аннотаций по выполненным и запланированным работам, присланным из термодинамической лаборатории МГУ, в количестве 300 экземпляров и рассылать эти материалы заинтересованным лабораториям и группам;

д) просить Комиссию по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СССР принять меры к осуществлению координации работ по калориметрии в Советском Союзе;

е) опубликовывать ежегодно информацию о выполненных в текущем году и проводящихся работах в Международном информационном бюллетене по химической термодинамике. Аннотации по работам по принятой в бюллетене форме с приложением необходимой документации предлагается посылать к 1 ноября в термодинамическую лабораторию им. В. Ф. Лугинина в МГУ для составления общесоюзной сводки, направляемой в Бюллетень.

2. Конференция считает необходимым увеличить в ближайшие годы выпуск специалистов в области термодинамики и калориметрии. В связи с этим Конференция обращается к вузам Советского Союза с призывом принять меры к расширению подготовки таких специалистов.

3. Конференция считает необходимым обратиться в вышестоящие организации с ходатайством о расширении отраслей приборостроения с профилем, отвечающим нуждам калориметрии. Ходатайствовать об организации производства отдельных узлов различных калориметрических установок, аппаратуры для проведения фазового и химического анализов, аппаратуры, обеспечивающей автоматизацию калориметрических исследований. Для подготовки материалов по данному вопросу организовать комиссию в составе: А. В. Киселев (председатель), Г. К. Клименко, В. И. Колесов, Г. Л. Гальченко, А. В. Воронель, Ю. П. Барский. Просить Комиссию по химической термодинамике АН СССР рассмотреть подготовленные материалы и принять необходимые меры.

4. Конференция отмечает важность начатой Институтом горючих ископаемых АН СССР работы по составлению справочника термодинамических величин и просит Комиссию по химической термодинамике АН СССР оказывать этой работе всемерную поддержку, содействовать организации редколлегий и подбору авторских кадров.

5. С целью унификации публикаций калориметрических исследований конференция считает необходимым подготовить и опубликовать рекомендации относительно публикации калориметрических данных и обратиться в редакции основных химических журналов с просьбой принять во внимание эти рекомендации.

Для подготовки рекомендаций создать комиссию в составе: А. Ф. Воробьев (председатель), А. В. Воронель, Г. Л. Гальченко, В. И. Колесов, С. М. Скуратов, В. А. Соколов.

Просить Комиссию по химической термодинамике АН СССР обсудить и утвердить представленные Комиссией рекомендации.

Конференция призывает всех научных работников в области калориметрии при подготовке своих работ к опубликованию руководствоваться рекомендациями Комиссии по химической термодинамике АН СССР.

6. Конференция отмечает, что, несмотря на исчерпывающее обращение Комиссии по химической термодинамике АН СССР, опубликованное в 1959 г. в основных журналах, некоторые авторы продолжают выражать тепловые величины в калориях без указания соотношения калории с абсолютным джоулем.

Конференция принимает рекомендации Комиссии по химической термодинамике и считает их обязательными при публикации результатов измерений или вычислений тепловых величин. Ниже цитируются основные положения указанных рекомендаций:

а) единицей измерения количества теплоты должен являться абсолютный джоуль;

б) допускается выражение тепловых величин в калориях, но с обязательным указанием соотношения калории с абсолютным джоулем;

в) для выражения результатов работ по химической термодинамике в калориях предпочтительно использовать соотношение $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ абс. дж}$.

Председатель Оргкомитета С. М. Скуратов

СОДЕРЖАНИЕ

А. А. Родина. Поглощение дейтерия алюминиевыми катодами в газовом разряде	1657
А. А. Родина. Проникновение ионов дейтерия в цирконий в условиях газового разряда	1661
А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев. Структура и активность никелевых катализаторов на посетелях. I	1666
Л. В. Гурвич и В. А. Квливидзе. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. I	1672
Т. К. Ребане. О влиянии степени компланарности молекулы на признаки сопряжения π -электронов	1681
В. Ф. Цепалов. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. III	1691
А. Г. Морачевский и В. Н. Колбина. Смещение состава азеотропов при изменении температуры и давления в бинарных системах толуол—предельные спирты	1694
Я. П. Гохштейн и Гао Цайшэн. Кинетика катодной и анодной поляризации для солинокислых растворов UO_2^{2+}	1699
А. Е. Луцкий, В. Т. Алексеева и Б. П. Кондратенко. Дипольные моменты дизамещенных бензола с электроноакцепторными функциональными группами	1706
А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова. Адсорбционные явления в условиях реакции синтеза аммиака	1710
Г. А. Богданов, Г. Л. Петрова и А. И. Минаев. Пероксохроматы калия и механизм каталитического разложения H_2O_2 хроматами	1716
Л. Г. Ганиченко, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и В. В. Мурин. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. IV	1718
М. Х. Карапетьянц. О приближенном расчете немонотонно изменяющихся свойств в рядах сходных веществ	1727
П. М. Бугай и А. С. Гольберкова и Л. М. Баженова. Влияние растворителей на спектры поглощения некоторых amino- и хинонпроизводных дифениламина	1731
Н. П. Гусятин. Вторичное распределение тока в щелевой ячейке	1738
Н. Д. Литвинов. Об аддитивности предельного молярного объема	1745
В. В. Фесенко, В. Н. Еременко и М. И. Василиу. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических растворов. II	1750
В. Н. Вигдорович, К. М. Розин и А. Н. Крестовников. Исследование темпа (интенсивности) фазовых превращений	1752
В. Н. Кострюков. Термодинамические исследования при низких температурах. XI	1759
В. П. Шишочкин и А. Э. Никеров. О применении параметров эмпирических формул, связывающих твердость с температурой, продолжительностью действия нагрузки и давлением, для определения границ растворимости в твердом состоянии	1763
А. А. Сутягина и К. М. Горбунова. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностноактивных веществ, содержащих серу. I	1769
Х. С. Багдасарьян. Энергия образования свободного бензоатного радикала	1774
Е. А. Каймаков и В. Б. Фикс. Измерение чисел переноса ионов H^+ в растворах соляной кислоты методом совместного наблюдения движения ионов и раствора	1777
А. Ф. Фролов, М. А. Логинова, М. М. Киселева. Давление насыщенного пара и равновесие жидкость — пар в системе 2-метил-5-винилпиридин и 2-метил-5-этилпиридин	1784
Н. Н. Дрозин. Применение принципа Вертло для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений	1789
С. М. Когарко и В. Я. Басевич. О модели зоны горения турбулентного пламени	1794
Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский и В. Ф. Лугинина. Теплосодержание и теплоемкость желтой окиси свинца при высоких температурах	1799
В. С. Гречишкин. Исследование градиента электрического поля в кристаллах методом ядерного квадрупольного резонанса	1803

А. И. Гольбиндер и В. В. Горячев. О пульсирующем горении жидких взрывчатых веществ, загущенных растворением полимеров	1808
Е. С. Ицкевич. Термодинамические исследования при низких температурах. XII.	1813
Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов и В. Н. Крупнова. Изучение действия ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. I	1816
Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов и В. Н. Крупнова. Действие ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. II.	1822
Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский. Теплосодержание окислов бериллия и лития при высоких температурах	1828
И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук. Пассивность нержавеющей сплавов в растворах хлоридов	1832
М. С. Стаханова и В. А. Васильев. Активность воды в трехкомпонентных растворах хлоридов щелочных металлов	1839
А. В. Шашкина и И. И. Кулакова. О методе определения величины адсорбции органического компонента в жидкой фазе	1846
Л. А. Резницкий. Приближенный метод расчета теплоты образования неорганических соединений	1853

Методы и техника физико-химического исследования

П. Н. Николаев и Г. П. Тимофеев. Приспособление для одновременного включения секундомера и электрического тока	1860
Б. Б. Дамаскин и О. А. Петрий. О возможности использования осциллографического полярографа для определения точек нулевого заряда	1862
В. П. Григал и В. А. Прохоров. Стабилизированный выпрямитель для питания измерительных схем	1865
В. С. Боровков и С. Б. Авербух. Потенциостат для электрохимических исследований	1867
Л. В. Радужкевич. Новый метод определения эффективности осаждения аэрозолей из потока на неподвижном цилиндре	1870

Дискуссия

В. А. Тулупов. Гомогенное каталитическое гидрирование олефиновых соединений (по поводу исследования [1])	1874
--	------

Письма в редакцию

Д. К. Белашенко. Об электропереносе в разбавленных металлических растворах	1875
И. З. Фишер, А. М. Зайцева и В. К. Прохоренко. К статистической термодинамике системы точечных электрических зарядов	1877
Я. И. Турьян и И. А. Гершкович. Влияние концентрации и природы щелочи на кислородное перенапряжение на кобальтовом аноде	1879
И. А. Семиохин, В. К. Коровкин, Г. М. Панченков и Жуй Шичжуань. Разделение изотопов кислорода обменом $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в электрическом разряде	1881
О статье А. Д. Бикташевой	1884
Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев и Г. Г. Федоров. Химическая адсорбция кислорода на поверхности свежего раскола графита	1885
В. Г. Фирсов и Б. В. Эршлер. Радиолит водных растворов сульфата урана (IV) и железа (II) при повышенных температурах	1887
В. С. Василева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Р. С. Петрова и К. Д. Щербакова. Графитированная сажа как адсорбент в газовой хроматографии	1889

Рецензии

И. Г. Филатов. Краткий справочник физико-химических величин	1892
Б. В. Дерягин и В. П. Смилга. Рецензия на книгу С. С. Воюцкого «Аутогезия и адгезия высокополимеров»	1894

Хроника

С. М. Скуратов и В. П. Колесов. Первая всесоюзная конференция по калориметрии	1896
---	------

CONTENTS

A. A. Rodina. Absorption of Deuterium by Aluminum Cathodes in the Gaseous Discharge.	1657
A. A. Rodina. Penetration of Deuterium Ions in Zirconium under Gaseous Discharge Conditions	1661
A. E. Agranov, Ya. S. Mardashev. Structure and Activity of Supported Nickel Catalysts. I	1666
L. V. Gurvich, V. A. Kvlivdze. Thermodynamic Functions of Monoatomic and Diatomic Gases over a Wide Temperature Range. I	1672
T. K. Rebane. Effect of the Degree of Co-Planarity of a Molecule on the Manifestations of Conjugation of π -Electrons	1681
V. F. Tsefalov. Kinetics of the Chain Reactions of Multicomponent Systems. III	1691
Ya. P. Gokhshtein. Kinetics of the Cathodic and Anodic Polarization of a Hydrochloric Acid Solution of UO_2^{2+}	1699
A. E. Lutskiĭ, V. T. Alekseeva and B. P. Kondratenko. Dipole Moments of Di-Substituted Benzenes with Electron-Accepting Functional Groups	1706
A. I. Krasil'shchikov, L. G. Anfonova. Adsorption Phenomena under Conditions of Ammonia Synthesis	1710
G. A. Bogdanov, G. L. Petrova, A. I. Minaeva. Calcium Peroxychromates and the Mechanism of the Catalytic Decomposition of H_2O_2 by Chromates. II	1716
L. G. Ganichenko, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov and V. V. Murina. Adsorption Properties of Silica Gel and Quartz as Function of the Nature of Their Surfaces. IV	1718
M. K. h. Karapetyants. Approximate Calculation of Non-Monotonously Changing Properties	1727
P. M. Bugai, A. S. Gol'berkova. Effect of Solvents on the Absorption Spectra of Some Amino- and Quinone Derivatives of Diphenylamine.	1731
N. P. Gnusin. Secondary Distribution of Current in a Slit Cell	1738
I. D. Litvinov. Additivity of the Limiting Molal Volume	1745
V. V. Fesenko, V. N. Eremenko, M. I. Vasiliiu. Surface Tension of Liquid Metallic Solutions. II	1750
V. N. Vigdorovich, K. M. Rozin, A. N. Krestovnikov. Investigation of the Rate Intensity of Phase Transitions	1752
V. N. Kostrikov. Thermodynamic Studies at Low Temperatures. XI.	1759
V. P. Shishokin, A. E. Nikerov. Application of the Parameters of Empirical Formulas Correlating Hardness and Temperature and Duration of Load and Pressure for Determination of Solubility Limits in the Solid State	1763
A. A. Sutyagina, K. M. Gorbunova. Investigation of the Electrocrystallization of Some Metals in the Presence of Surface Active, Sulfur-Containing Addition Agents. I	1769
Kh. S. Bagdasaryan. Energy of Formation of the Free Benzoate Radical	1774
E. A. Kaimakov, V. B. Fiks. Measurement of the Transport Numbers of H^+ Ions in Hydrochloric Acid Solutions by Observing Concurrently the Motion of the Ions and of the Solution	1777
A. F. Frolov, M. A. Loginova, M. M. Kiselev. Saturated Vapor Pressure and Vapor - Liquid Equilibrium of the System 2-Methyl-5-vinylpyridine - 2-Methyl-5-ethylpyridine	1784
N. N. Drozin. Application of Berthelot's Principle in Calculating Standard Entropies of Inorganic Solids	1789
S. M. Kogarko, V. Ya. Basevich. Model of the Zone of Combustion of a Turbulent Flame	1794
E. N. Rodigina, K. S. Gomelsky, V. F. Luginina. Enthalpy and Specific Heat of Yellow Lead Monoxide at High Temperatures	1799
V. S. Grechishkin. Nuclear Quadrupole Resonance Study of the Electrical Field Gradient in Crystals	1803
A. I. Gol'binder, V. V. Goryachev. The Pulsatory Burning of Explosives Thickened with Polymers	1808

E. S. Itskevich. Thermodynamic Studies at Low Temperatures. XII.	1813
E. D. Kiseleva, K. V. Chmutov, V. N. Krupnova. Effect of the Ionizing Radiation of a Flow of Accelerated Electrons on the Cation Exchanger KU-2. I.	1816
E. D. Kiseleva, K. V. Chmutov, V. N. Krupnova. Effect of the Ionizing Radiation of a Flow of Accelerated Electrons on the Cation Exchanger KU-2. II.	1822
E. N. Rodigina, K. Z. Gomeľ'skii. Enthalpy of Beryllium and Lithium at High Temperatures	1828
I. L. Rosenfel'd, V. P. Maksimchuk. Passivity of Corrosion Resistant Alloys in Solutions of Chlorides	1832
M. S. Stakhanova, V. A. Vasileva. Activity of Water in Three-Component Solutions of the Chlorides of Alkali Metals	1839
A. V. Shashkina, I. I. Kulakova. Concerning the Method for Determining Adsorption of an Organic Component in the Liquid Phase	1846
L. A. Reznitskii. Approximate Method for Calculating the Heats of Formation of Inorganic Compounds	1853

Physicochemical Apparatus and Methods

P. N. Nikolaev, G. P. Timofeev. Device for the Simultaneous Turning-On of Stopwatch and Current.	1860
B. B. Damaskin, O. A. Petrii. On the Possibility of Using the Oscillographic Polarograph for Zero Point Charge Determinations.	1862
V. P. Grigal, V. A. Prokhorov. Stabilized Rectifier for the Power Supply of Measuring Circuits	1865
V. S. Borovkov, A. B. Averbukh. Potentiostat for Electrochemical Investigations.	1867
L. V. Radushkevich. New Method for Determining the Efficiency of Deposition of Aerosols from a Flow on a Stationary Cylinder	1870

Discussion

V. A. Tulupov. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Olefins (Concerning the Investigation (I)).	1874
---	------

Letters to the Editor

D. K. Belashchenko. Electrical Transport in Dilute Metallic Solutions	1875
I. Z. Fisher, A. M. Zaitseva, V. K. Prokhorenko. Statistical Thermodynamics of Point Electrical Charges	1877
Ya. I. Turyan and I. A. Gershkovich. Oxygen Overvoltage on a Cobalt Anode as Function of Temperature and of Concentration and Nature of the Alkali	1879
Yu. A. Zariľ'yants, V. F. Kiselev, G. G. Fedorov. Chemical Adsorption of Oxygen on a Freshly formed Graphite Surface	1885
V. G. Firsov and B. V. Ershler. Radiolysis of Aqueous Uranium (IV) and Iron (II) Sulfate Solutions at Elevated Temperatures	1887
V. S. Vasil'eva, A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, R. S. Petrova and K. D. Shcherbakova. Graphitized Carbon as Adsorbent in Gas Chromatography	1889

Reviews

I. G. Filatov. Kratkii Spravochnik Fisikokhimicheskikh Velichin. (Concise Handbook of Physicochemical Data)	1892
B. V. Deryaguin, V. P. Smilga, S. S. Voyutskii. Autogeziya i Adgeziya (Autohesion and Adhesion).	1894

News

S. M. Skuratov and V. P. Rolesov. First All-Union Conference on Calorimetry	1896
---	------